

A, N° 375.
D'ORDRE :
1304

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul PIERRON,

Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LES CYANAMIDES AROMATIQUES MONO-
ATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 juin 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*
BOUVEAULT, } *Examinateurs.*
LEDUC, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908



SÉRIE A, N° 575.
N° D'ORDRE :
1304

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul PIERRON,

Préparateur à la Faculté des Sciences de l'Université de Lyon.

1^{re} THÈSE. — ESSAI SUR LES CYANAMIDES AROMATIQUES MONO-
ATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 26 juin 1908, devant la Commission d'Examen.



MM. HALLER, *Président.*
BOUVEAULT, } *Examineurs.*
LEDUC, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

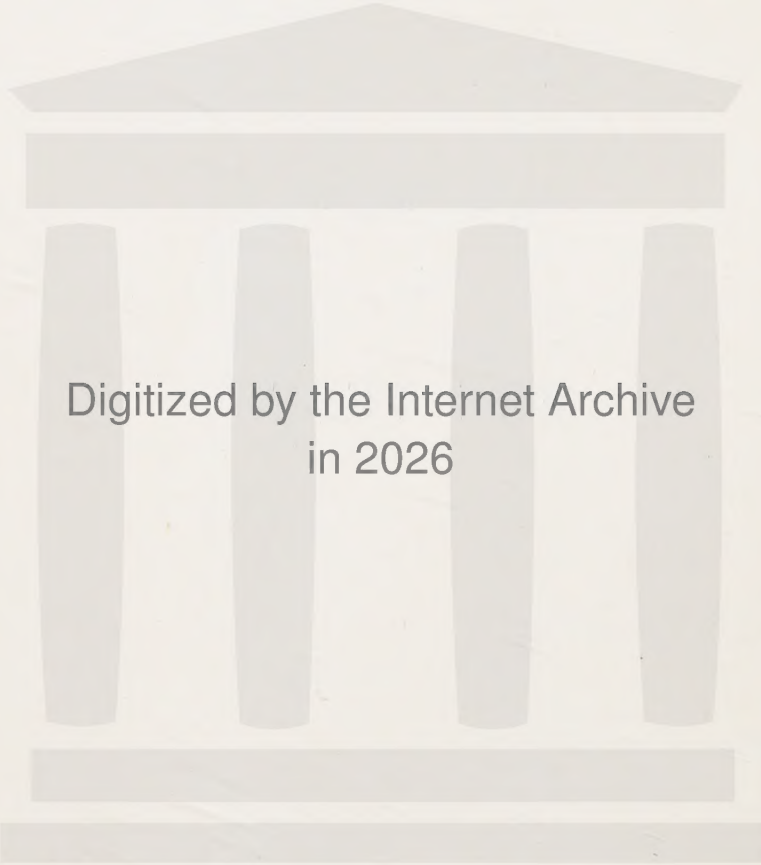
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur..	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
Professeurs.....	KENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
	GOUSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	LE CHATELIER.....	Chimie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints.....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A LA MÉMOIRE

DE

MON PÈRE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

—•••—
ESSAI

SUR LES

CYANAMIDES AROMATIQUES

MONOATOMIQUES.

INTRODUCTION.

En dehors de leur combinaison avec les amines et les phénols, les composés diazoïques, comme on le sait, peuvent encore s'unir à quantité de corps divers. Pour ne citer que des réactions dont les produits contiennent encore dans leur molécule le groupement azoïque, ils sont capables de se copuler avec l'hydroxylamine et les hydroxylamines β -substituées, les pyrazolones, les indols, avec les oximes, les mercaptans et xanthogénates, les aldéhydes, les carbures gras nitrés, avec les β -dicétones et éthers d'acides β -cétoniques, avec les éthers maloniques et nitromaloniques, les éthers cyanacétiques et cyanacydylacétiques, etc.; pour ces derniers, il est vrai, avec une décomposition partielle du produit; pour d'autres, avec des transpositions internes.

Les corps qui se soudent ainsi aux diazoïques sont tous salifiables, c'est-à-dire capables de fonctionner ou comme acides ou comme bases. On conçoit aisément qu'un tel caractère favorise leur entrée en réaction avec les compo-

sés salins que sont les diazoïques, pour donner des copulations qui offrent tant d'analogie avec les doubles décompositions. Et, sans doute, il faudrait encore leur joindre bien d'autres combinaisons acides ou basiques, qu'on n'a point examinées jusqu'ici à ce point de vue : des guanidines, bases assez énergiques, des thiourées, acides faibles, semblent être dans ce cas.

Si l'acidité ou la basicité d'un corps n'entraîne pas toujours pour lui ou ses sels la propriété de réagir avec les diazoïques, du moins semble-t-elle une condition indispensable pour qu'il en ait la possibilité. C'est une pensée semblable qu'exprime Bamberger ⁽¹⁾ lorsqu'il attribue aux radicaux méthylènes acides une aptitude générale à la copulation diazoïque, idée qui, visiblement, paraît aussi avoir dirigé certaines des recherches mentionnées plus haut; parmi les composés sur lesquels elles ont porté, un grand nombre contient, en effet, de ces groupes méthyléniques.

L'acidité d'un semblable résidu, habituellement neutre, est la conséquence de sa juxtaposition à un ou plusieurs groupements électronégatifs : azotyle, carbonyle, carboxéthyle, cyanogène; les dérivés cyanés ont été étudiés en ce sens, particulièrement dans les laboratoires français.

Or, il existe toute une série de composés dans lesquels un radical non seulement neutre, mais communément basique, devient acide par le voisinage d'un groupe cyanogène ou nitrile: ce sont les monocyanamides des amines primaires, dont la nature électronégative ressort avec netteté de la stabilité des sels qu'elles donnent avec les bases. Cette nature y est beaucoup plus accentuée que dans la généralité des autres amides monoatomiques.

Aussi, bien que les amides ne possèdent aucune propriété semblable, ces cyanamides m'ont semblé devoir se

(1) *J. f. prakt. Chem.*, t. CLXXII, p. 199.

prêter, comme les dérivés méthyléniques cyanés acides, à des unions avec les composés diazoïques. L'objet du présent travail a été de contrôler l'exactitude de cette supposition.

De fait, si les diazoïques ne montrent aucune tendance, comme il le fut constaté, à se souder soit à la cyanamide, soit aux cyanamides primaires aliphatiques, ils agissent au contraire fort nettement sur celles dont les substitutions appartiennent à la série benzénique ou naphthalénique. Ils engendrent ainsi des corps azocyanamidés et diazocyanamidés, amides cyaniques d'azoamidés et diazoamidés connus. Les dernières de ces combinaisons sont instables au point de n'avoir pu être isolées : leur nature ne se reconnaît qu'à leurs produits de destruction. Mais les premières sont plus maniables et j'ai réussi sans peine à en déterminer la structure et les propriétés.

Pour généraliser et étendre ces recherches, il ne m'a pas paru qu'il fût utile d'abord de multiplier les essais avec de nombreux diazoïques différents, tous réagissant dans le même sens. Il y avait, au contraire, un intérêt évident à varier la nature des cyanamides copulées, même en se bornant à celles de fonction simple, ou ne contenant dans leur molécule aucun groupement susceptible d'une action parasite sur les diazoïques.

Mais le nombre des cyanamides simples de la série aromatique était des plus restreints jusqu'au moment de ces recherches : on ne connaissait que la phényl, les tolyl, les naphtyl, la métaxylyl et deux éthoxyphénylcyanamides, avec l'acide métacycyanamidobenzoïque. Pour apporter un peu de variété dans ces expériences, il a donc fallu d'abord obtenir quelques autres représentants de cette famille et c'a été le premier but poursuivi dans cette étude.

Aussi ce Mémoire comprend-il, dans une première Partie, un exposé des méthodes de préparation adoptées

pour y parvenir et la description des nouveaux composés qui furent isolés. Dans une seconde Partie, ont été étudiées quelques nouvelles propriétés générales des cyanamides aromatiques; mais leur pouvoir de fixer les diazoïques, en raison du grand nombre de corps nouveaux qu'il a permis de préparer, a dû faire l'objet d'un examen spécial, dont les résultats ont été consignés enfin dans une troisième division.

Avant d'entrer dans le détail de ces recherches je me fais un devoir d'offrir à mon maître, M. le professeur Léo Vignon, l'hommage de ma bien vive reconnaissance, pour l'intérêt affectueux qu'il m'a constamment montré en toutes circonstances. Au cours de ces essais surtout, son appui, ses conseils et ses encouragements ont été pour moi du plus haut prix. Il me permettra de lui en adresser ici mes sincères remerciements et en même temps de l'assurer que je sens bien nettement à quel point je suis redevable envers lui.

Que M. le professeur Haller daigne agréer l'expression de ma profonde gratitude pour son accueil si bienveillant et pour les précieuses indications qu'il a bien voulu me donner en vue de l'achèvement de ce travail.

Enfin, je ne puis omettre de remercier à cette place mon jeune camarade M. Maugé, préparateur à l'École de Chimie de Lyon, pour l'aide dévouée et efficace qu'il m'a prêtée durant des expériences qui mirent si souvent sa patience à l'épreuve.

PREMIÈRE PARTIE.

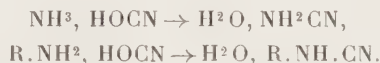
PRÉPARATION DES CYANAMIDES AROMATIQUES MONOATOMIQUES.

PRÉLIMINAIRES.

Définition et propriétés des cyanamides. — La cyanamide résulte du remplacement d'un atome d'hydrogène dans la molécule de l'ammoniaque par le groupe nitrile ou cyanogène. Les cyanamides monosubstituées dérivent de la même façon des monamines primaires :



A un autre point de vue, elles peuvent être considérées comme les amides de l'acide cyanique et des diverses amines :

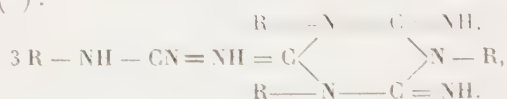


Ce sont des corps à la fois légèrement basiques et acides; ils s'unissent aux acides en sels définis, mais peu stables ⁽¹⁾; inversement on connaît aussi des sels formés par leur combinaison aux bases, dans lesquels leur hydrogène cyanamique est remplacé par un atome métallique. Ce caractère acide est plus accentué que le caractère basique : certains rougissent le tournesol; les solutions aqueuses de leurs sels alcalins, bien que fortement hydrolysées ⁽²⁾, contiennent encore des sels véritables et des ions de cyanamides. Ces sels, desséchés, peuvent subir d'assez fortes élévations de température sans en souffrir de modification.

⁽¹⁾ MULDER et SMIT, *Ber.*, t. VII, 1634; FEUERLEIN, *Ber.*, t. XII, p. 1602; HOFMANN, *Ber.*, t. XVIII, p. 3222; CLOEZ et CAHOURS, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354, et *Liebig's Ann.*, t. XC, p. 91; DRECHSEL, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XI, p. 284.

⁽²⁾ HANTSCH et OSSWALD, *Ber.*, t. XXXII, p. 650.

Au contraire, à l'état de liberté, les cyanamides sont très sensibles à l'action de la chaleur, et c'est un de leurs caractères communs. Chauffées quelque temps à des températures relativement basses, elles se polymérisent en triplant leur molécule et passent à l'état d'isomélamines ⁽¹⁾ :



Aussi, pour en déterminer le point de fusion, faut-il bien souvent opérer comme le recommande M. Maquenne ⁽²⁾ par chauffage très brusque, en les projetant par petites parcelles sur une surface conductrice dont on élève graduellement la température; pour certaines, en effet, un échauffement progressif occasionne une pareille condensation avant qu'elles aient fondu et trouble l'observation de cette constante.

Elles sont aussi très sensibles à certains agents d'hydratation. Les acides, même étendus, y déterminent avec la plus grande facilité la fixation de molécule d'eau et les amènent à l'état d'urée monosubstituée ⁽³⁾ :



Une addition de même nature s'observe lorsqu'on fait agir sur elles l'acide sulfhydrique; elles s'y combinent en donnant des thiourées ⁽⁴⁾ :



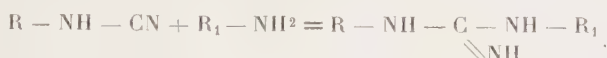
⁽¹⁾ CLOEZ et CANNIZZARO, *Comptes rendus*, t. XXII, p. 62; HOFMANN, *Ber.*, t. II, p. 602; t. III, p. 264; t. XVIII, R. p. 3227; CLARSON, *Ber.*, t. XVIII, R. p. 499.

⁽²⁾ *Bull.*, t. XXI, p. 471.

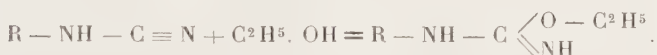
⁽³⁾ REYNOLD, *Ber.*, t. II, p. 44; BAUMANN, *Ber.*, t. VI, p. 1371; HOFMANN, *Ber.*, t. XVIII, p. 3220; CLARSON, *Ber.*, t. XVIII, R. p. 499.

⁽⁴⁾ BAUMANN, *Ber.*, t. VI, p. 1371; WEITH, *Ber.*, t. IX, p. 820; WALLACH, *Ber.*, t. XXXII, p. 1871; HELLER et BAUER, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. LXV, p. 365.

C'est encore une réaction analogue qui se déroule entre les cyanamides et les chlorhydrates des amines ou de l'ammoniaque : l'union directe de ces molécules produit les sels des guanidines substituées, et c'est là une méthode générale de préparation de ces dernières ⁽¹⁾ :



Elles sont capables aussi de fixer les alcools, comme elles l'ont fait de l'eau, lorsqu'on sature d'acide chlorhydrique sec leurs diverses solutions alcooliques et donnent ainsi des éthers d'isourées ⁽²⁾ :



A ces propriétés, dues au caractère non saturé du groupement nitrile, il faut joindre celles qui dérivent de la mobilité de l'hydrogène voisin. Les cyanamides donnent facilement et directement des dérivés acylés ou alcoylés et l'on connaît en grand nombre des acétyl, benzoyl, méthyl, éthyl-cyanamides ⁽³⁾ sur lesquelles il n'y a pas lieu d'insister.

Méthodes de préparation des cyanamides aromatiques.

La préparation des cyanamides aromatiques peut se réaliser par les deux méthodes de Cloez et Cannizzaro et d'Hofmann, qui permettent, du reste, aussi l'obtention

⁽¹⁾ CLOEZ et CAHOURS, *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354, et *Liebig's Ann.*, t. XC, p. 91; FEUERLEIN, *Ber.*, t. XII, p. 1602; HELLER et BAUER, *loc. cit.*

⁽²⁾ STIEGLITZ et MAC-KEE, *Ber.*, t. XXXII, p. 1494; MAC-KEE, *American chem. Journal*, t. XXXVI, p. 208; *Central Bl.*, 1906, 2^e vol., p. 1046.

⁽³⁾ DRECHSEL, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XI, p. 284; HELLER et BAUER, *loc. cit.*; FROMM, *Ber.*, t. XXVIII, p. 1305; TRAUBE et WEDELSTEDT, *Ber.*, t. XXXIII, p. 1383.

des cyanamides aliphatiques. Les modes opératoires de Voltmer et de Heller et Bauer se rattachent à cette dernière et, du reste, sont dénués de caractère pratique.

Méthode de Cloez et Cannizzaro. — La méthode la plus directe, celle de Cloez et Cannizzaro ⁽¹⁾, appliquée par Cloez et Cahours ⁽²⁾ à la préparation de la phénylcyanamide, consiste à faire agir le chlorure de cyanogène, en solution éthérée ou sous forme de courant gazeux, sur 2 molécules de la base dissoute dans l'éther. Ainsi, avec l'aniline, se passe la réaction



Une moitié seulement est attaquée et se cyane; la seconde moitié se combine à l'acide chlorhydrique formé et précipite en chlorhydrate solide. Après filtration de celui-ci, la cyanamide reste comme résidu d'évaporation de la solution éthérée.

Mais dans des conditions presque semblables, par suite d'échauffement, ou en présence d'humidité, la réaction peut prendre une allure toute différente et conduire soit aux diphenylguanidines, soit aux monophénylurées; on peut donc toujours craindre de voir ces produits se former à côté de la cyanamide ⁽³⁾.

Pourtant, bien réglée, la méthode donne de bons résultats, si l'on passe sur cet inconvénient de n'utiliser que la moitié de l'amine mise en travail ⁽⁴⁾.

Elle fut étendue par Berlinerblau ⁽⁵⁾ à la préparation

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62; *Liebig's Ann.*, t. LXXVIII, p. 228.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. XXXVIII, p. 354; *Liebig's Ann.*, t. XC, p. 91.

⁽³⁾ Hofmann, *Jahresberichte*, 1847-1848, p. 659; 1849, p. 352. *Liebig's Ann.*, t. LIII, p. 57; t. LVII, p. 265; t. LXVII, p. 131, 156; t. LXX, p. 129-137. *Chem. Society*, t. II, p. 36.

⁽⁴⁾ Cet inconvénient ne se montre pas dans le cas étudié par Traube.

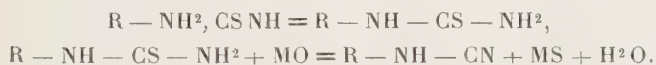
⁽⁵⁾ *J. für. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXX, p. 97-115.

de deux cyanamidophénéthols et par Wallach ⁽¹⁾ à celle de cyanamides disubstituées, enfin par Traube ⁽²⁾ à l'obtention d'un acide cyanamidobenzoïque.

Elle n'a guère subi de modification ou de perfectionnement depuis son origine : Traube opérait en milieu alcoolique ; dans deux synthèses, Wallach s'est borné à substituer au chlorure le bromure de cyanogène, incidemment mentionné déjà par Cloez et Cannizzaro.

Méthode d'Hofmann. — Au contraire, la méthode d'Hofmann a reçu des améliorations notables et a fait l'objet de nombreux travaux, sans doute parce qu'elle permet une transformation totale de l'amine, au moins théoriquement.

En principe, c'est une désulfuration ou désulphydratation des thiourées par l'action d'oxydes métalliques. Ces thiourées, en général, résultent de la simple transposition du sulfocyanate de la base dans une opération préliminaire :



Hofmann ⁽³⁾ indiquait les oxydes de mercure, de plomb ou d'argent comme très appropriés à un tel rôle ; il les introduisait dans la solution alcoolique ou aqueuse froide de la sulfourée ; la cyanamide prenait assez rapidement naissance ; elle restait dissoute et l'évaporation du dissolvant permettait de l'isoler. Cette évaporation était le point délicat de la méthode ; Traube ⁽⁴⁾ a montré qu'en présence de thiourée absolument pure, les oxydes restent inactifs et qu'ils n'en opèrent la décomposition que si elle est mélangée à d'autres corps, par exemple à du sul-

⁽¹⁾ *Ber.*, t. XXXII, p. 1872.

⁽²⁾ *Ber.*, t. XV, p. 210.

⁽³⁾ *Ber.*, t. II, p. 602 ; t. III, p. 264.

⁽⁴⁾ Au moins pour l'oxyde de mercure (*Ber.*, t. XVIII, p. 461).

focyanure en excès. Ces impuretés accompagnent la cyanamide dans la solution et peuvent, durant l'élimination du dissolvant, causer des polymérisations ou des hydratations, phénomènes qu'un chauffage modéré mais un peu prolongé peut aussi provoquer. Aussi ce procédé fut-il supplanté par celui de Rathke ⁽¹⁾ et de Feuerlein ⁽²⁾, adopté bientôt après par Hofmann ⁽³⁾, où l'action de l'oxyde est pratiquée sur la solution alcaline chaude de la thiourée. La litharge resta le seul désulfurant en usage, comme étant le seul de ceux précédemment employés qui fût soluble dans les alcalis. Après séparation du sulfure de plomb et refroidissement, on précipitait par l'acide acétique la cyanamide restée dissoute.

Enfin Berger ⁽⁴⁾, pour éviter d'employer un excès notable d'oxyde de plomb, ainsi qu'il était nécessaire suivant le mode précédent, imagina de le former dans la liqueur même, en y versant lentement et en quantités calculées de l'acétate de plomb neutre, jusqu'à ce que la teinte jaune eût disparu. Le sulfure de plomb éliminé, il sépare la cyanamide par l'acide acétique. Les produits obtenus ainsi sont fort purs et les rendements très bons, puisqu'ils s'élèvent jusqu'à 80 pour 100 ⁽⁵⁾.

Procédé de Voltmer. — Plus récemment Voltmer ⁽⁶⁾ prépara par une voie détournée quelques cyanamides aromatiques, parmi lesquelles deux nouvelles, l'orthotolyl et l' α -naphtylcyanamides.

⁽¹⁾ Ber., t. XII, p. 772.

⁽²⁾ Ber., t. XII, p. 1602.

⁽³⁾ Ber., t. XVIII, p. 3220.

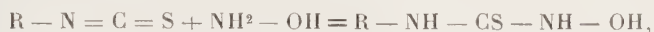
⁽⁴⁾ Monatshefte f. Ch., t. V, p. 217.

⁽⁵⁾ On ne peut considérer comme un moyen de désulfuration pratique l'emploi du chlorure de benzyle indiqué par FROMM (Ber., t. XXVIII, p. 1305).

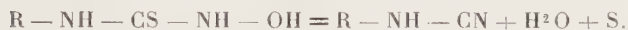
⁽⁶⁾ Ber., t. XXIV, p. 379, et *Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf die Senföle* (Inaugural Dissertation, Berlin, 1889).

Il mélange à une solution alcoolique d'hydroxylamine le sulfocyanate aromatique convenable et laisse la réaction se déclarer, tout en modérant sa vivacité par refroidissement; il l'achève par un court chauffage à l'ébullition, sépare le soufre libéré, puis mêle de l'eau et épuise à l'éther. En agitant cet éther avec de la potasse concentrée, il en retire la cyanamide à l'état de sel de potassium dissous, et la précipite enfin par l'acide acétique; l'urée qui a pu prendre naissance reste dans la couche éthérée.

Dans une première phase, il s'est formé une hydroxythiourée, d'après l'équation



et celle-ci s'est détruite ensuite en soufre et cyanamide

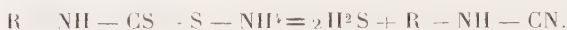


L'hydroxythiourée qui serait le premier stade de cette transformation a été d'ailleurs isolée; elle se dédouble par simple ébullition suivant la seconde de ces équations, et c'est même en prenant soin d'isoler d'abord l' α -naphtylhydroxythiourée que Voltmer a réussi la préparation de l' α -naphtylcyanamide.

L'auteur ne fait point ici mention des rendements qu'il a obtenus, mais il insiste sur la délicatesse du procédé, et il est permis de supposer qu'ils sont restés assez faibles, d'après ce qu'on sait de la sensibilité des cyanamides aux divers réactifs. De fait, dans un essai conduit aussi rigoureusement que possible suivant les prescriptions de ce savant, on est parvenu, en partant de 20^g de sulfocyanate de phényle, à isoler seulement 3^g de phénylcyanamide.

Procédé de Gustav Heller et Wilhelm Bauer. — Le même défaut peut être reproché à la méthode de MM. G.

Heller et W. Bauer ⁽¹⁾. Les cyanamides y proviennent encore d'un dérivé sulfuré des amines. Hlasiwetz et Kachler ⁽²⁾, puis Losanitsch ⁽³⁾ avaient préparé, par la condensation du sulfure de carbone avec les amines aromatiques en présence de l'ammoniaque, des dithiocarbamates monosubstitués; ces corps, digérés longuement en solution ammoniac-potassique avec du carbonate de plomb, puis chauffés jusque vers 60°, perdent les éléments de l'hydrogène sulfuré et sont ramenés à l'état de cyanamides :



Celles-ci restent dissoutes dans l'alcali. La réaction achevée, elles en sont séparées par l'acide acétique sans excès.

En réalité, cette méthode se rapproche beaucoup de celle d'Hofmann; comme cette dernière, dans ses formes récentes, elle est basée sur une désulfuration en liqueur alcaline, opérée par un composé de plomb solide; et, mieux encore, les auteurs ont établi qu'un premier terme de la transformation du thiocarbonate est la thiourée elle-même; il leur suffit de modifier de façon très minime leur mode opératoire ⁽⁴⁾ pour arriver à isoler celle-ci et réaliser la réaction



Mais cette première phase de la décomposition s'accompagne souvent de l'apparition de sulfocyanates aromatiques; il naît, en outre, des thiourées disubstituées

⁽¹⁾ *Chemisches Centralblatt*, 6^e série, t. I, 1902, p. 1328; *J. für prakt. Ch.*, 2^e série, t. LVV, p. 365.

⁽²⁾ *Liebig's Ann.*, t. CLXVI, p. 142.

⁽³⁾ *Ber.*, t. XXIV, p. 3011.

⁽⁴⁾ Ils opèrent pour cela en liqueur neutre avec le carbonate de plomb strictement nécessaire et à chaud.

ou des urées; tous ces corps, formés aux dépens des réactifs, sont toujours abondants et quelquefois prédominant de beaucoup sur le produit visé. De la sorte, on n'arrive guère à faire passer à l'état de cyanamide que 40 pour 100 au plus ⁽¹⁾ et souvent à peine 20 pour 100 de l'amine qui a servi de point de départ.

Choix des méthodes. — La faiblesse des rendements atteints par ces deux dernières méthodes, même pour les cyanamides les plus simples, et la complexité des réactions sur lesquelles elles sont fondées m'ont déterminé à les rejeter; j'ai employé uniquement, comme mode d'obtention des cyanamides, les deux méthodes plus anciennes, dont les résultats sont à ce point de vue pratique bien supérieurs; je veux dire la désulfuration des thiourées monosubstituées par les oxydes métalliques, et la cyanuration directe des amines par un dérivé halogéné du cyanogène.

Un autre avantage qu'elles offrent est d'utiliser comme point de départ des produits communs ou très faciles à préparer; enfin, comme les opérations n'en sont pas d'une conduite minutieuse et s'achèvent en une seule phase, les chances de formation de produits secondaires en sont diminuées, et cela évite des purifications et des pertes de matière.

En appliquant tantôt l'une tantôt l'autre, mais avec des modifications suggérées par les circonstances et les nécessités de chaque cas particulier, j'ai procédé à la préparation des diverses cyanamides; le succès n'a pas été égal pour toutes; les rendements, satisfaisants en général, sont restés très inférieurs dans quelques cas, en dépit de changements sensibles dans les conditions expérimentales; parfois, les réactions prennent une allure inattendue et il a fallu les étudier de près dans leur méca-

(¹) Dans le seul cas de l' α -naphtylcyanamide.

nisme et leurs produits pour remédier dans la mesure du possible aux anomalies constatées.

Modifications apportées. — I. La cyanuration directe des amines paraît le procédé le plus expéditif et le plus simple. Tel que l'ont décrit Cloez, Cannizzaro et Cahours ⁽¹⁾, il présente toutefois le désavantage signalé plus haut, et que Berger ⁽²⁾ fait déjà ressortir, de restituer intacte à la fin de l'opération la moitié de l'amine, qui se sépare sous la forme de chlorhydrate.

Mais une légère innovation m'a permis d'échapper à cet inconvénient et de parvenir à une transformation à peu près intégrale de ces bases.

Malgré l'observation d'Hofmann, j'ai eu l'idée d'effectuer cette cyanuration non plus sur leur solution éthérée, mais aqueuse ou hydroalcoolique, ou même sur la base solide en suspension dans l'eau, au contact d'un bicarbonate alcalin et par le bromure de cyanogène ⁽³⁾; ce dernier a été préféré au chlorure comme plus maniable, plus stable en présence d'eau et d'alcali et moins volatil. Moyennant ces faibles changements, la réaction atteint toute la masse de l'amine et presque toujours on n'en retrouve plus que des traces, l'opération terminée; en outre, on peut l'activer, lorsque cela est utile, par un chauffage relativement énergique. L'efficacité supérieure du réactif cyanurant dans ces conditions s'explique sans peine; le chlorhydrate de la base, qui se sépare de la solution éthérée de Cloez, n'est pas attaquant par les combinaisons halogénées du cyanogène; en solution aqueuse, au contraire, dès qu'il s'est formé, il s'hydrolyse

(1) *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62, et t. XXXVIII, p. 354.

(2) *Monatshefte f. Chemie*, t. V, p. 217.

(3) L'emploi du bromure de cyanogène avait été signalé comme possible, après Bineau, par Cloez et Cannizzaro; mais, depuis, il semble qu'aucun auteur ne l'a utilisé pour la préparation des cyanamides monoatomiques, sauf tout récemment Fritz Baum (*Ber.*, février 1908).

et, de la sorte, une partie de sa base est constamment libre et capable d'être attaquée, tandis que l'acide séparé disparaît en saturant l'alcali du bicarbonate. Par suite de cette disparition, l'hydrolyse atteint peu à peu toute la masse du sel de l'amine, et celle-ci peut être ainsi totalement transformée.

II. Cependant, lorsque les thiourées sont d'obtention peu compliquée, pour les premières cyanamides de la série benzénique, j'adopte la méthode de désulfuration des urées sulfurées; par cyanuration directe, à côté de la cyanamide, il prend naissance presque constamment de petites quantités de produits accessoires, guanidines ⁽¹⁾, urées ⁽²⁾ ou peut-être mélamines, qui la rendent visqueuse, gênent sa cristallisation et qu'on ne parvient à en séparer qu'après plusieurs purifications successives, d'où des pertes et un abaissement du rendement final; de plus, une petite part d'amine échappe presque toujours à l'atteinte du bromure de cyanogène, et ainsi on n'évite pas complètement les critiques adressées à la méthode de Cloez.

Les procédés basés sur la désulfuration sont plus satisfaisants à ce double point de vue. Parmi eux, le plus récent et le plus pratique est celui de Berger. C'est celui que j'emprunte, mais en y apportant une petite variante; à l'oxyde de plomb naissant qu'il emploie comme agent désulfurant, je substitue l'oxyde de cuivre, qui est insoluble dans les lessives alcalines, ne peut passer par suite en solution dans celles-ci avec la cyanamide, et ainsi ne précipite pas avec elle lorsqu'on acidule la liqueur; en outre, le sulfure est plus divisé et moins pâteux que celui

(¹) Hofmann (*Liebig's Ann.*, t. LXVII, p. 131), par l'action du chlorure ou bromure de cyanogène sur l'aniline sèche, isole la diphenylguanidine.

(²) Hofmann (*Liebig's Ann.*, t. LXX, p. 129), par ces mêmes réactifs humides, obtint la monophénylène.

de plomb, et ne rend pas comme lui l'ébullition difficile.

Avec ce réactif, il est vrai, il n'est pas aussi facile qu'avec le sel de plomb de juger de la fin de l'opération, l'oxyde de cuivre étant noir comme le sulfure; mais il n'y a pas de désavantage à en employer un excès, et l'on peut suivre la disparition de la thiourée, en examinant de temps à autre si la liqueur noircit l'oxyde de plomb ou de mercure.

J'indiquerai dans les Chapitres suivants, avec plus de détail pour l'une et l'autre de ces méthodes, le mode opératoire suivi.

CHAPITRE I.

Cyanamides simples.

C'est par la seconde des deux méthodes choisies, que j'ai préparé la plupart des cyanamides aromatiques monosubstituées simples.

Comme exemple de la marche suivie dans ces opérations, je décrirai la préparation de la métatolylcyanamide.

MÉTATOLYLCYANAMIDE. — Pour l'obtenir, 50^g de métatolylthiourée, représentant une molécule, sont jetés dans 750^{cm}³ d'une lessive de potasse caustique à 10 pour 100, à l'ébullition; ils s'y dissolvent en lui donnant une coloration brune d'intensité moyenne. Sans interrompre le chauffage, j'y introduis par petites portions 50^g de sulfate de cuivre cristallisé, soit aussi une molécule, en dissolution dans 500^{cm}³ d'eau bouillante; un dépôt noir, oxyde et sulfure, se forme de suite; l'addition achevée, il faut maintenir quelque temps la température en agitant, jusqu'à ce que le liquide alcalin chaud ne brunisse plus par quelques gouttes d'acétate de plomb; en général, de 10 à 15 minutes seulement suffisent pour atteindre ce

point. Berger signale qu'un autre indice de la fin de la transformation est la disparition de la coloration brune qu'ont les solutions alcalines des thiourées; mais il ne m'a jamais semblé que la différence des teintes offertes par les liqueurs au début et à l'issue de la réaction fût assez marquée, pour qu'on pût régler sur son observation la conduite de l'opération.

La désulfuration achevée, je sépare par filtration le sulfure de cuivre formé et l'oxyde en surplus, les lave à plusieurs reprises à l'eau bouillante, jusqu'à ce que celle-ci ne se trouble plus par neutralisation avec un acide. Enfin, après refroidissement complet, je sature la potasse contenue dans le liquide par l'acide acétique dilué; il est bon de ne point additionner celui-ci d'un seul coup, mais d'en verser d'abord, jusqu'à l'apparition d'un louche persistant, et de filtrer à ce moment; on continue ensuite la saturation. Je prends soin de refroidir en même temps par de la glace pilée, précaution qui peut être omise pour les autres cyanamides, mais qui s'impose ici en raison du bas point de fusion de la métatolylcyanamide. Celle-ci se sépare en petites gouttes huileuses qui se solidifient presque de suite en lamelles incolores aplaties, un peu allongées et brillantes. Comme le recommande Berger, il faut éviter un excès d'acide.

Les eaux mères éliminées, le produit, après essorage, se trouve dans un état de pureté suffisant; au besoin une redissolution dans la potasse, une agitation du liquide avec un peu de noir animal, suivies d'une nouvelle précipitation par l'acide acétique, éliminent les quelques impuretés qu'il a pu entraîner; 45^g environ en furent recueillis.

Ce corps a été déjà décrit par Heller et Bauer (¹). Aux

(¹) *Loc. cit.* Ces auteurs ne donnent pas le point de fusion, ni la composition de l'hydrate.

propriétés qu'ils ont constatées, j'ajouterai simplement que son point de fusion est de 27° ; elle se présente en lamelles incolores brillantes un peu allongées et aplaties, s'agglomérant facilement en paillettes. Comme ces auteurs l'ont observé, sous cette forme elle contient de l'eau de cristallisation, qu'elle perd très facilement à l'air à la température ordinaire, en se liquéfiant; mais elle la reprend, en recouvrant son aspect cristallin, au contact de l'eau froide. Cet hydrate semble posséder une demi-molécule d'eau par molécule de cyanamide; il répondrait à la formule



tout à fait comparable à celle qu'assigne Hofmann aux cristaux hydratés de phénylcyanamide (¹)



La proportion d'eau est, en effet, d'environ 6,5 pour 100; mais il est difficile de la déterminer avec précision. Lorsqu'on abandonne le produit bien essoré à l'air, pour qu'il élimine l'humidité qu'il a retenue, il est très délicat de saisir le moment exact où toute l'eau d'interposition a disparu, sans que l'hydrate se soit encore décomposé. Ce moment paraît marqué par une légère modification dans l'apparence des lamelles, qui se ternissent, perdent leur éclat et montrent en quelques points des gouttelettes huileuses. En pesant alors une partie de ces cristaux, puis en les abandonnant dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'ils ne perdent plus de poids, on a pu évaluer approximativement, d'après la perte subie, leur degré d'hydratation.

(¹) *Ber.*, t. XVIII, p. 3220.

Essai de dessiccation.

	I.	II.
Matière hydratée.....	0 ^g ,3272	0 ^g ,2981
Perte de poids.....	0 ^g ,0199	0 ^g ,0204
H ² O pour 100.....	6,08	6,83

Calculé pour $[2(C^8H^8N^2) + H^2O] : H^2O$ pour 100.. 6,38

Comme on le voit, les résultats sont assez divergents; il en est de même si l'on essaye d'observer le début de la déshydratation en suivant la vitesse de dessiccation.

Anhydre, le métatolylcyanamide est le liquide très visqueux, à peu près incolore, qu'on a déjà décrit ⁽¹⁾, très soluble dans les alcalis, l'alcool ou l'acétone, assez dans l'eau, moins dans l'éther, le benzène, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Soumise à l'analyse, elle a fourni le résultat suivant :

Analyse. — Matière : 0^g,2275. Volume d'azote : 41^{cm}³, 6.
Pression : 746^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100	21,00
» calculé pour C ⁸ H ⁸ N ² ...	21,21

D'autre part, portée à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique, elle s'est hydratée comme on sait, et a livré de la métatolylurée, fusible à 142° ⁽²⁾; elle a donné aussi le dérivé benzoylé connu fusible à 69° ⁽³⁾.

J'ai préparé de même la phényl, les tolyl, ortho, méta et para, la métaxylyl et la pseudocumidylcyanamides.

⁽¹⁾ Un des échantillons ainsi déshydratés s'est pris en une masse cristalline d'aiguilles blanc grisâtre fondant à 33° qui, à l'analyse, d'après sa transformation en métatolylurée par l'acide chlorhydrique et sa solubilité dans les alcalis, d'où elle reprécipitait à l'état d'hydrate fondant à 27°, semblait être de la métatolylcyanamide. Mais il n'a pas été possible de reproduire cette cristallisation.

⁽²⁾ COSACK, *Ber.*, t. XII, p. 1450; *Ber.*, t. XIV, p. 1090.

⁽³⁾ HELLER et BAUER, *J. f. prakt. Chem.*, t. LXV, p. 365.

Pour les termes supérieurs de cette série et dans la série naphthalénique, j'ai pu, sans inconvénient, revenir à la voie moins détournée de la cyanuration directe, qui n'a pas alors les désavantages observés dans la préparation des premiers homologues.

Les produits obtenus sont purs et les rendements assez bons. C'est ce procédé que j'ai employé d'abord pour préparer la pseudocumidylcyanamide, qui n'avait pas encore été isolée.

PSEUDOCUMIDYLCYANAMIDE (1, 2, 4 triméthylphényl 5 cyanamide). — Pour cela, 13^g de pseudocumidine bien pulvérisés ⁽¹⁾ furent mis en suspension dans 750^{cm}³ d'eau où étaient déjà dissous 8^g,5 de bicarbonate de soude, puis additionnés d'une solution aqueuse de 12^g de bromure de cyanogène. Une manipulation facile, décrite en 1896 par Scholl ⁽²⁾, fournit ce réactif. Il suffit de placer dans un ballon du brome, qu'on recouvre d'un peu d'eau froide et de glace pilée, et d'y laisser tomber goutte à goutte, en évitant tout échauffement, une dissolution à 40 pour 100 de cyanure de potassium. La réaction est vive et s'accompagne au début, à la chute de chaque goutte, d'un sifflement qui en manifeste l'intensité. On interrompt l'addition lorsque le contenu du ballon est complètement décoloré. S'il se dépose des cristaux de la combinaison que donne le bromure de cyanogène avec le bromure de potassium, chose fréquente et qu'a déjà remarquée Scholl, un peu d'eau les redissout.

Après le mélange, l'amine devint d'abord pâteuse, puis, après 2 ou 3 heures, reprit sa dureté, tandis que le bromure de cyanogène disparaissait et que le dégagement d'acide carbonique, d'abord rapide, se ralentissait. On

⁽¹⁾ Pour diviser finement la base on peut la dissoudre dans l'alcool et la précipiter par un grand excès d'eau.

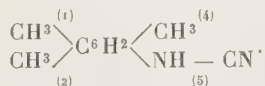
⁽²⁾ *Ber.*, t. XXIX, p. 1823.

voyait nettement le gaz se former à la surface des grains de la base; leur teinte s'éclaircissait. Après 36 ou 48 heures d'agitation et de contact, le liquide a perdu son odeur, les bulles ont cessé de se montrer; enfin, un échantillon prélevé sur la matière solide est devenu à peu près entièrement soluble dans la potasse caustique. La masse en suspension fut alors séparée de la liqueur par le filtre et reprise par 600^{cm}³ de potasse chaude à 1 pour 100, où elle se dissolvait presque entièrement. Un résidu d'environ 3^g était constitué par de la cumidine et un corps moins soluble dans le chloroforme, fusible à 237°, qui fut identifié à l'urée décrite plus loin.

La solution recueillie était peu colorée; lorsque dans quelques opérations, la teinte en était trop foncée, un passage sur 20^g ou 30^g de noir animal suffisait à la purifier. Saturée enfin par 6^g, 5 d'acide acétique étendu, elle déposa 12^g à 13^g de petits cristaux incolores qui furent redissous dans 120^{cm}³ à 150^{cm}³ d'alcool bouillant et abandonnés au refroidissement.

Cette cyanamide cristallise alors en prismes anhydres incolores, plats, durs et épais, assez solubles dans l'acétone et l'alcool, peu dans l'éther, le chloroforme et le tétrachlorure de carbone, à peu près insolubles dans l'eau; elle fond à 126°. Très soluble comme toutes les cyanamides dans une molécule d'alcali étendu, elle ne l'est pas ou l'est peu dans les acides dilués.

L'analyse autorise à lui attribuer la formule



Analyse. — Matière : 0^g, 2475. Volume d'azote : 36^{cm}³, 9.

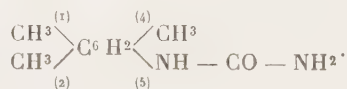
Pression : 762^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100.....	17,50
» calculé pour C ¹⁰ H ¹² N ² ..	17,50

Elle présente aussi la tendance à s'hydrater que possèdent les diverses cyanamides. On parvient à la faire passer à l'état de *pseudocumidylurée*, comme la métatolyl, par une simple ébullition un peu prolongée en présence d'acide chlorhydrique dilué. Ainsi, j'en mis 5^g en solution dans 100^g d'alcool, auxquels avaient été mêlés 20^{cm³} d'acide chlorhydrique, et maintins le tout au bain-marie 20 minutes, puis j'évaporai presque entièrement le solvant. Après avoir ajouté de l'eau, ce qui précipite l'urée formée, je la recueillis sur filtre et la fis cristalliser dans l'alcool bouillant. Elle s'en dépose en aiguilles incolores brillantes, très aplaties et s'assemblant facilement en écailles, fondant à 237°. Leur poids était de 5^g encore.

Insolubles dans l'eau, dans les acides et les alcalis faibles, et à peu près insolubles dans le benzène ou le chloroforme, elles se dissolvent dans l'alcool, mais moins abondamment que la cyanamide.

Leur formule doit être



Analyse. — Matière : 0^g, 1936. Volume d'azote : 25^{cm³}, 6
Pression : 764^{mm}. Température : 15°.

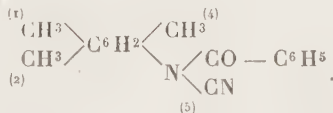
Azote pour 100	15,57
» calculé pour C ¹⁰ H ¹⁴ ON ² ...	15,73

Les propriétés de ce corps sont celles des urées phénylées. Par chauffage dans l'acide chlorhydrique, elle se détruit en ammoniaque, pseudocumidine et acide carbonique. Les chlorhydrates des deux bases se retrouvent dans le résidu d'évaporation de la solution acide, où il est très facile de les reconnaître.

Mais sa nature est mieux établie encore, en répétant pour lui la synthèse classique des urées, à l'aide du cya-

nate de potasse et du chlorhydrate de la pseudocumidine. Le mélange des solutions aqueuses équimoléculaires de ces deux sels le dépose presque instantanément, en quantités à peu près théoriques, sous la forme cristalline. Une seule cristallisation le rend entièrement identique à celui qui provient de la cyanamide.

Dans la triméthylphénylcyanamide il est facile de remplacer l'hydrogène acide par un groupement benzoyle; il suffit de dissoudre par exemple, dans 30^{cm}³ de potasse à 10 pour 100, 8^g de ce corps, d'étendre un peu et d'ajouter en agitant le même poids de chlorure de benzoyle, c'est-à-dire un petit excès. Après 3 ou 4 heures d'agitation, on filtre le dépôt, le lave et le fait cristalliser dans l'alcool bouillant. Il s'en sépare de longues et fines aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène, le pétrole et l'éther, insolubles dans l'eau, dans les acides faibles, dans les alcalis; c'est la *triméthylphénylbenzoylcyanamide*



Elle fond, comme beaucoup de ces dérivés acylés, beaucoup plus bas que le corps dont elle provient, à 94°.

Analyse. — Matière : 0^g,2010. Volume d'azote : 19^{cm}³, 3.
Pression : 760^{mm}. Température : 20°.

Azote pour 100.....	10,98
» calculé pour C ¹⁷ H ¹⁶ ON ²	10,51

La métaxylylcyanamide, l' α et la β naphtylcyanamides sont obtenues de la même façon que la cumidylcyanamide, à partir des amines.

CHAPITRE II.

Cyanamides éthoxylées.

Deux cyanamides éthoxylées, l'ortho et la para, étaient déjà connues. Berlinerblau ⁽¹⁾ les avait préparées en 1889, soit en cyanant en liqueur étherée les bases par le chlorure de cyanogène, soit en désulfurant les thiourées en liqueur alcaline par l'oxyde de plomb. Je suivis pour les obtenir les mêmes méthodes, mais avec les modifications que j'ai notées plus haut; puis je cherchai à isoler leur isomère, la métaéthoxycyananilide, encore inconnue. La métaéthoxyphénylthiourée n'étant pas connue elle-même, je me bornai dans ce but à soumettre la base libre à l'action du bromure de cyanogène. Mais au lieu de s'attaquer régulièrement dans les conditions indiquées pour la pseudocumidine, comme les autres amidophénéthols, la métaéthoxyaniline n'est transformée qu'en partie et fournit abondamment des sous-produits gênants. Au contraire, les résultats sont excellents dès qu'on opère sur sa solution alcoolique.

MÉTAÉTHOXYPHÉNYLCYANAMIDE. — En conséquence, 7^g de métaéthoxyaniline dissous dans 200^{cm³} d'alcool sont additionnés de 5^g,5 de bicarbonate de potasse, puis de 5^g,5 de bromure de cyanogène, dissous chacun dans le moins d'eau possible. Le tout, laissé à la température du laboratoire jusqu'à ce que le liquide n'ait plus d'odeur piquante, c'est-à-dire 10 ou 12 heures, est additionné de 3^g de potasse caustique, puis l'alcool est évaporé au bain-marie sous pression légèrement réduite. Un peu d'une matière grasseuse, moins de 1^g, se sépare; on la filtre, c'est

(1) *J. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXX, p. 102.

pour la plus grande partie de la base intacte. La solution colorée en brun clair est passée enfin sur noir animal. On en précipite la cyanamide par de l'acide acétique étendu en très faible excès, après refroidissement énergique avec de la glace pilée.

Déjà assez pure, elle peut être purifiée encore par une redissolution dans la potasse, qu'on agite ensuite avec une petite quantité de benzène; celui-ci se colore en jaune clair en absorbant de faibles masses d'un corps huileux, qui suivrait la cyanamide dans sa précipitation. Il suffit de neutraliser l'alcali par un acide étendu pour la faire déposer. Les cristaux essorés et séchés à l'air pèsent 6^g, 5.

Ce sont des aiguilles prismatiques blanches ou à peine teintées en jaune, très solubles dans l'alcool, un peu dans l'eau, peu dans l'éther et le benzène. Elles fondent à 57°. Elles se dissolvent aisément dans les alcalis dilués, d'où les acides les reprécipitent; elles se dissolvent aussi dans les acides concentrés, mais peu dans les acides étendus.

Leur composition correspond à la formule



Analyse. — Matière : 0^g, 2414. Volume d'azote : 36^{cm}³, 5.
Pression : 774^{mm}. Température : 14°, 5.

Azote pour 100	17,37
» calculé pour C ⁹ H ¹⁰ ON ²	17,26

Par les acides, elle se transforme facilement en *méthoxyphénylurée*. Il suffit d'ajouter à sa solution alcoolique de 7 à 8 pour 100 de l'eau jusqu'à trouble constant, puis 5 pour 100 d'acide chlorhydrique concentré et de faire bouillir 25 minutes au réfrigérant à reflux. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles incolores aplaties, dont le point de fusion après une recristallisation dans l'alcool est de 112°. Le poids en atteint celui de la cyan-

amide; elles sont bien formées de métaéthoxyphénylurée



Analyse. — Matière : 0^g, 1856. Volume d'azote : 23^{cm}³, 7.

Pression : 748^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100 15,25

» calculé pour C⁹H¹²O²N²..... 15,55

Cette urée est insoluble aux acides, à peine soluble au benzène, à l'eau, à l'éther, assez à l'alcool; elle a été reproduite, dans le but d'en établir la constitution, par le cyanate de potasse et le chlorhydrate de métaéthoxyaniline.

CHAPITRE III.

Cyanamides bromées.

Le procédé de cyanuration qui a fourni la métaéthoxyphénylcyanamide permet de se procurer aussi les phénylcyanamides bromées.

La précaution de mettre la base en dissolution dans l'alcool est encore ici indispensable. La para et surtout l'orthobromaniline, lorsqu'elles sont simplement en suspension dans l'eau, au contact du bromure de cyanogène, ne subissent qu'une attaque superficielle; l'amine se retrouve presque en totalité dans le produit final. Le dérivé méta, au contraire, se laisse cyaner régulièrement dans l'eau; mais il est cependant préférable de le faire réagir en milieu alcoolique. Enfin, même en solution, le chauffage est nécessaire pour transformer l'orthobromaniline en proportions utilisables.

Il ne pouvait être question, comme mode de préparation pratique, d'utiliser dans cette série la méthode de désulfuration des thiourées. Des trois bromophénylthiourées possibles une seule est connue, la para. Mais, pour

parvenir à celle-ci lorsque l'amine est la matière première, il faut d'abord former la dibromodiphénylthiourée suivant le procédé d'Otto ⁽¹⁾, tirer de celle-ci, par l'action de l'anhydride phosphorique, le sulfocyanate de parabromophényle ⁽²⁾, et enfin faire agir sur celui-ci l'ammoniaque alcoolique ⁽³⁾.

Toutes ces réactions, même après les améliorations qu'ont apportées Dennstedt ⁽⁴⁾ à la première, Weith et Landolt ⁽⁵⁾ à la seconde, ou sont pénibles, ou donnent de faibles rendements, et l'on ne peut y voir une méthode réelle d'obtention.

ORTHOBROMOPHÉNYLCYANAMIDE. — Aussi, lorsqu'il fallut préparer l'orthobromophénylcyanamide, je cyanai l'orthobromaniline en opérant comme pour la métaéthoxyaniline, avec 6^g,5 de bromure cyanogène et autant de bicarbonate de potasse pour 10^g de base placés dans 200^g d'alcool à 80 pour 100. Mais le liquide, au lieu d'être abandonné à froid, fut maintenu au bain-marie, un peu au-dessous de l'ébullition de l'alcool, pendant 35 minutes. La manipulation fut achevée sans variante.

La proportion de base non modifiée est bien plus importante; elle est mêlée à un peu de son urée, dont la quantité augmente si le chauffage s'est trop prolongé ⁽⁶⁾.

La cyanamide subit la purification déjà indiquée, par agitation de sa solution alcaline avec du benzène ou du chloroforme, complétée par une filtration sur noir animal avant la précipitation. J'en recueillis 2^g,6 seulement et ce très faible rendement ne put être dépassé.

Elle se présente en assez fines aiguilles incolores, bril-

⁽¹⁾ Ber., t. II, p. 411, par le sulfure de carbone et l'amine.

⁽²⁾ OTTO, *loc. cit.*

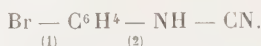
⁽³⁾ DENNSTEDT, Ber., t. XIII, p. 231.

⁽⁴⁾ DENNSTEDT, *loc. cit.*

⁽⁵⁾ Ber., t. VIII, p. 716.

⁽⁶⁾ On les isole l'une de l'autre en se basant sur la différence de leurs solubilités dans le benzène, où se dissout l'amine seule.

lantes, très solubles dans l'alcool, moins dans l'éther, le benzène, le chloroforme, peu dans l'eau, sans y être cependant insolubles, et fusibles à 94°. Elle se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés en une liqueur incolore ou à peine jaune, dont les acides la reprécipitent. Sa formule est



Analyse. — Matière : 0^g, 1744. Bromure d'argent : 0^g, 166.

Brome pour 100.....	40,50
» calculé pour C ⁷ H ⁵ N ² Br.	40,61

Pour la transformer en urée correspondante, on en fera bouillir la solution alcoolique pendant 20 minutes, avec $\frac{1}{4}$ de son volume d'acide chlorhydrique. En évaporant ensuite la plus grande partie de l'alcool et laissant reposer, après addition d'eau, on obtiendra cette urée en quantités presque théoriques. Après une cristallisation dans l'alcool chaud contenant un peu d'eau, elle peut être analysée.

Analyse. — Matière : 0^g, 1103. Bromure d'argent : 0^g, 0967.

Brome pour 100.....	37,30
» calculé pour C ⁷ H ⁷ ON ² Br.	37,20

Cette *orthobromophénylurée*,



est formée d'aiguilles incolores, aplaties, de solubilité moyenne dans l'alcool et faible dans le benzène, la ligroïne et le chloroforme, à peu près nulle dans l'eau, de même que dans les acides et les alcalis dilués. Elle fond à 202°.

Par des évaporations répétées à l'ébullition, avec de l'acide chlorhydrique concentré, où elle se dissout, elle se scinde, comme on doit s'y attendre, en ammoniaque,

acide carbonique et orthobromaniline; dans le dernier résidu d'évaporation, on retrouve, à côté d'urée intacte, l'amine et l'ammoniaque à l'état de chlorhydrates solubles dans l'eau; par la potasse, l'ammoniaque est éliminée en gaz et l'orthobromaniline libérée se reconnaît à son point de fusion de 30° et à celui de 99° de son dérivé acétylé ⁽¹⁾.

MÉTABROMOPHÉNYLCYANAMIDE. — Le chauffage est inutile pour provoquer la cyanuration de la metabromaniline. A la température du laboratoire, avec les masses de réactifs citées pour l'orthobromophénylcyanamide, la transformation de la base est à peu près totale en 18 heures environ. Après ce laps de temps, la précipitation par l'acide acétique de la solution alcaline, qu'on a obtenue après évaporation de l'alcool en présence de potasse, en fait déposer 9^g et davantage de cyanamide.

Ce sont des aiguilles plates, blanches, cristallisant dans le benzène, où elles sont moyennement solubles, en lamelles incolores d'un beau brillant.

A part l'aspect qui diffère, elles possèdent à peu près les mêmes propriétés que l'isomère ortho.

Elles fondent à 84°. D'après leur analyse, elles possèdent la formule de la metabromophénylcyanamide :



Analyse. — Matière : 0^g, 1026. Bromure d'argent : 0^g, 098.

Brome pour 100.....	40,87
» calculé pour C ⁷ H ⁵ N ² Br.....	40,61

Elles sont solubles dans les lessives alcalines molécule à molécule, et, lorsqu'on les expose à l'action de l'acide chlorhydrique dans les conditions déjà précisées, elles s'hydratent et donnent la metabromophénylurée de

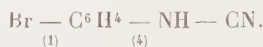
(1) KÖRNER, *Jahresberichte*, 1875, p. 342.

Folin ⁽¹⁾, fusible à 164° après cristallisation dans l'éther.

PARABROMOPHÉNYLCYANAMIDE. — Un traitement exactement semblable livre la parabromophénylcyanamide. La réaction dure 12 à 15 heures seulement, et de 10^g de base on peut tirer 11^g de cyanamide.

Elle se présente en fines et longues aiguilles prismatiques, blanches, fusibles à 112°, très solubles dans l'alcool, assez dans l'éther, le benzène, moins dans le chloroforme, un peu solubles dans l'eau; aussi, dans les précipitations de ses solutions alcalines, est-il bon d'évaporer les eaux mères. Elle se dissout très rapidement dans les alcalis et ne paraît pas être plus soluble dans les acides étendus que dans l'eau.

La proportion de brome qu'elle contient est celle de la formule

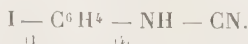


Analyse. — Matière : 0^g,0989. Bromure d'argent : 0^g,0940.

Brome pour 100.....	40,44
» calculé pour C ⁷ H ⁵ N ² Br.....	40,61

PARAIODOPHÉNYLCYANAMIDE. — Comme appendice à ce Chapitre, je décris ici la paraiodophénylcyanamide, dont la préparation se conduit de tous points comme celle de la parabromophénylcyanamide; les rendements sont comparables : 12^g d'iodaniline et 6^g de bromure de cyanogène avec le bicarbonate voulu produisent 13^g de cyanamide.

Le composé obtenu, cristallisé par refroidissement dans l'alcool à 60 pour 100, est en aiguilles incolores, facilement solubles dans les alcalis, très solubles dans l'alcool, un peu dans l'éther, peu dans l'eau froide, fusibles à 110°. La teneur en iode répond à la formule



(¹) *American Chem. Journal*, t. XIX, p. 340.

Analyse. — Matière : 0^g,1352. Iodure d'argent : 0^g,1308.

Iode pour 100.....	52,28
» calculé pour C ⁷ H ⁵ N ² I.....	52,05

La *paraiodophénylurée*



en dérive par l'action des acides étendus chauds, comme l'orthobromophénylurée dérive de l'orthobromophénylcyanamide. Elle se présente en lamelles incolores assez facilement solubles dans l'alcool, peu dans l'éther, pas dans l'eau. Elles fondent à 244° à condition de chauffer rapidement.

Analyse. — Matière : 0^g,2821. Iodure d'argent : 0,2513.

Iode pour 100.....	48,11
» calculé pour C ⁷ H ⁷ ON ² I.....	48,47

CHAPITRE IV.

Cyanamides nitrées.

Jusqu'ici, une seule des nitranelines, la méta, a été convertie en sa thiourée; de celle-ci on pourrait tirer la cyanamide. Mais la complexité et les rendements médiocres des opérations nécessitées par la transformation de l'amine m'ont fait renoncer, pour cette série encore, à l'emploi de la méthode de désulfuration.

Pareillement à la bromophénylsulfurée, en effet, cette nitrophénylsulfurée résulte de l'addition d'ammoniaque au sulfocyanate correspondant ⁽¹⁾; or, ce dernier provient de la décomposition par l'anhydride acétique de la mononitrodiphénylthiocarbamide, laquelle naît de la condensation de sulfocyanate de phényle avec la nitraneline. Ce sont bien des détours; aussi ai-je suivi la voie

(¹) STEUEMANN, *Ber.*, t. XVI, p. 556.

plus directe de la cyanuration. Mais ici, à froid, même en solution alcoolique, la réaction est toujours très limitée, parfois même nulle, selon la position du groupe azotyle sur le noyau, et j'ai dû la pratiquer à chaud pour les trois isomères; plusieurs essais m'ayant convaincu qu'alors l'addition de bicarbonate n'apporte pas d'amélioration, j'en ai supprimé l'emploi.

Le mode opératoire varie légèrement d'une nitraniline à l'autre, d'après la résistance de la base au réactif cyané et la sensibilité de la cyanamide à l'acide bromhydrique dégagé.

ORTHONITROPHÉNYLCYANAMIDE. — La préparation de l'orthonitrophénylcyanamide est un peu délicate; les concentrations et le chauffage doivent y être soigneusement réglés: 10^g de bromure de cyanogène, en solution dans 100^{cm}³ d'eau, sont mélangés à 10^g d'orthonitraniline pulvérisée et 12^{cm}³ d'alcool à 95°; le tout est enfermé dans une bouteille en verre résistant, hermétiquement bouchée, et chauffé pendant une heure dans l'eau d'un bain-marie bouillant; l'alcool suffit à dissoudre entièrement la base à cette température. Après refroidissement, on ouvre le récipient d'où se dégagent avec effervescence des gaz, constitués surtout par de l'acide carbonique, entraînant une partie de l'excès de bromure de cyanogène. L'opération s'achève comme la préparation des cyanamides précédentes; de la potasse en excès (12^g) est mêlée au liquide, ce qui provoque un dégagement d'ammoniaque, dont l'origine est sans doute dans le réactif cyané lui-même; l'alcool étant chassé par distillation, la nitraniline non modifiée cristallise par repos, mêlée d'orthonitrophénylurée. Ces deux corps se séparent ensuite aisément à l'aide du benzène froid, où l'urée est moins soluble (1).

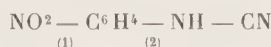
(1) Parfois des goudrons se déposent avec ces deux composés; épuisés à plusieurs reprises au benzène, ils abandonnent un résidu peu abondant brun rouge, cristallisant dans l'alcool en aiguilles fusibles à 210°-212°, dont la nature n'a pas été mieux déterminée.

Le liquide alcalin est brun; il dégage encore de l'acide carbonique, avec de l'acide cyanhydrique, lorsqu'on l'additionne d'acide chlorhydrique; en même temps se dépose en aiguilles jaune clair l'orthonitrophénylcyanamide formée.

Elle est purifiée par redissolution dans la potasse diluée en léger excès et nouvelle précipitation. On ne réussit à isoler que 2^g à 2^g,5 de produit en une opération, et la majeure partie de la base initiale, atteignant souvent 7^g, se retrouve non transformée (1).

Si l'on prolonge le chauffage, ou opère à plus haute température, ou emploie une plus grande quantité de bromure, les rendements sont encore moins bons : la proportion d'urée augmente seule et des goudrons se forment. Si l'on modifie ces facteurs en sens inverse, l'amine est moins attaquée. La substitution du chlorure de cyanogène au bromure n'a pas conduit à de meilleurs résultats.

L'orthonitrophénylcyanamide



est en aiguilles jaune clair, souples, fusibles à 146°, très solubles dans l'alcool, assez dans l'éther dont elle recristallise bien par évaporation spontanée, moyennement dans le benzène, peu dans l'eau, qu'elle colore cependant en jaune.

Analyse. — Matière : 0^g,3690. Volume d'azote : 82^{cm}³,4.
Pression : 753^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100	25,40
» calculé pour C ⁷ H ⁵ O ² N ³	25,76

Sa constitution est démontrée par sa conversion en

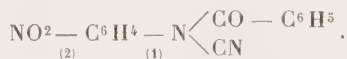
(1) Il faut rapprocher ce fait de ce que pareillement la cyanuration de l'orthobromaniline (p. 27) est plus paresseuse et plus pénible que celle des deux autres bromanilines, et reste également très incomplète.

l'urée correspondante en présence des acides minéraux. Dans l'alcool mêlé de son volume d'acide chlorhydrique concentré, en 5 minutes à l'ébullition, elle se transforme en orthonitrophénylurée de Swartz (1), fusible à 181°, qui se dépose à peu près pure par addition d'eau, après évaporation de l'alcool.

Ses solutions alcalines sont d'un brun rouge; elle en reprecipite par les acides minéraux, et l'acide acétique sous la forme cristalline. L'hydrogène salifiable s'y remplace aisément par les résidus acylés.

Le dérivé benzoylé en a été obtenu comme il suit.

D'abord, a été préparé le sel de potassium sec, en évaporant au bain-marie une solution de cyanamide dans la potasse en quantités équimoléculaires : c'est un magma cristallin rouge; puis il a été pulvérisé et mis en suspension dans le benzène anhydre; on a ajouté du chlorure de benzoyle en léger excès et chauffé à l'ébullition jusqu'à décoloration de la matière insoluble, soit 1 heure environ; on évapore ensuite à sec; le résidu lavé à chaud avec de l'alcool mêlé de trois ou quatre fois son poids d'eau, est recristallisé par refroidissement dans l'alcool à 50 pour 100. On obtient ainsi des aiguilles aplaties presque blanches, fondant, après plusieurs cristallisations dans ce même solvant, à 105°. Elles sont solubles dans l'alcool, un peu dans le benzène et l'éther, insolubles dans l'eau et dans les alcalis. Leur composition répond à la formule de l'orthonitrophénylbenzoylcyanamide :



Analyse. — Matière : 0^g, 1704. Volume d'azote : 23cm³, 8.

Pression : 745^{mm}. Température : 16°.

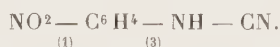
Azote pour 100.....	15,87
» calculé pour C ¹⁴ H ⁹ O ³ N ³	15,73

(1) SWARTZ, *American Chem. Journal*, t. XIX, p. 346.

MÉTANITROPHÉNYLCYANAMIDE. — La métranitraniiline se cyane avec beaucoup plus de facilité que l'ortho. Il suffit de la faire bouillir simplement à reflux sur le bain-marie avec la même proportion de bromure de cyanogène et d'eau et un peu plus d'alcool, pendant 20 minutes. A ce moment, l'odeur a presque disparu et le liquide alcoolique ne précipite presque plus par mélange d'une lessive alcaline en excès.

Lorsqu'on a évaporé l'alcool après addition d'alcali, il ne se sépare que de petites quantités de matières étrangères, 0^g,5 environ, souvent en grumeaux visqueux. Le précipité séparé de la solution par les acides est en petits cristaux faiblement colorés, assez denses. Sa purification est conduite comme pour l'ortho, mais le rendement est bien supérieur, il atteint 9^g et plus.

C'est la métanitrophénylcyanamide



Analyse. — Matière : 0^g,3696. Volume d'azote : 82^{cm}³,7.
Pression : 755^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100	25,54
» calculé pour C ⁷ H ⁵ O ² N ³	25,76

Ce sont des aiguilles courtes, aplaties, jaune paille, fusibles à 130°, semblables pour le reste à l'isomère ortho.

Elles se dissolvent dans les alcalis, en jaune orangé. Par l'acide chlorhydrique dans les conditions citées à propos de l'orthonitrophénylcyanamide, elles donnent de la métanitrophénylurée

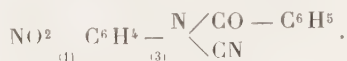


fusible à 196°, comme l'a décrite Folin (1).

Enfin, en suivant le mode opératoire déjà indiqué, le

(1) FOLIN, *American Chem. Journal*, t. XIX, p. 338.

sel de potassium sec donne par le chlorure de benzoyle des lamelles très peu colorées en jaune et, par leurs propriétés, se rapprochant beaucoup du benzoylé de l'orthonitrophénylcyanamide; elles fondent à 109°; elles constituent la métanitrophénylbenzoylcyanamide



Analyse. — Matière : 0^g,1617. Volume d'azote : 22^{cm}³, 6.
Pression : 745^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100.....	15,93
» calculé pour C ¹³ H ⁹ O ³ N ³	15,73

PARANITROPHÉNYLCYANAMIDE. — En traitant la paranitraniline exactement comme la métanitraniline dans l'opération précédente, on isole la paranitrophénylcyanamide. Le chauffage doit être cependant un peu plus prolongé et l'ébullition maintenue 40 minutes pour obtenir les meilleurs rendements; en partant de 10^g de nitraniline, il est possible d'isoler alors 7^g,5 de cyanamide.

La base non transformée cristallise, après l'évaporation de l'alcool, avec de la paranitrophénylurée; celle-ci, débarrassée de la première par la benzine, est en quantité d'autant plus forte que le chauffage a été soutenu plus longtemps; pour la durée indiquée, elle n'atteint que quelques décigrammes.

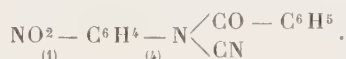
La paranitrophénylcyanamide est en fines aiguilles jaune clair, fusibles à 180°, et se solidifie presque aussitôt après sa fusion, sans doute en se polymérisant. Elle est très soluble dans l'alcool, moins dans l'éther dont elle cristallise par évaporation en prismes courts et durs, jaunes, un peu solubles dans le benzène. Leur teneur en azote est bien celle que réclame la constitution



Analyse. — Matière : 0^g,4980. Volume d'azote : 111^{cm}³, 5.
Pression : 745^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100..... 25,55
» calculé pour C⁷H⁵O²N³..... 25,76

On peut en préparer un dérivé benzoylé comme se préparent ceux des isomères ortho et méta. Il s'en distingue par sa solubilité plus faible dans l'alcool concentré. On l'obtient cristallisé de ce dissolvant, par refroidissement de ses solutions saturées bouillantes ; il est en lamelles presque incolores, fusibles à 131° ; il répond à la formule



Analyse. — Matière : 0^g,1870. Volume d'azote : 25^{cm}³, 5.
Pression : 747^{mm}. Température : 13°.

Azote pour 100..... 15,88
» calculé pour C¹⁵H⁹O³N³..... 15,73

Par chauffage avec l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, la paranitrophénylcyanamide donne la paranitrophénylurée. La transformation est quantitative. Le produit isolé, recristallisé dans l'alcool, est jaune ; il fond à 238°. Il est susceptible de revêtir deux formes : déposé par refroidissement de l'alcool concentré, il se présente en prismes plats assez courts, tandis que l'alcool à 40 pour 100 l'abandonne en fines aiguilles flexibles ; sous les deux aspects, il fond au même point. Il est soluble dans l'alcool, peu dans l'éther et le benzène, insoluble dans l'eau froide, mais soluble dans l'eau bouillante ; c'est la *paranitrophénylurée*



Analyse. — Matière : 0^g,1806. Volume d'azote : 37^{cm}³.
Pression : 748^{mm}. Température : 21°.

Azote pour 100..... 22,75
» calculé pour C⁷H⁷O³N³..... 23,20

Mise en suspension dans l'eau chlorhydrique tiède et réduite par la grenaille d'étain, elle se dissout peu à peu en un liquide incolore, et l'on trouve dans la solution, lorsqu'on en sature l'acide par un alcali et évapore à sec, la paramidophénylurée de Schiff et Ostrogowich ⁽¹⁾ fusible à 129° après cristallisation dans l'éther.

Traitée par l'acide chlorhydrique concentré d'une façon prolongée au bain-marie, pendant 10 à 12 heures, en renouvelant l'acide lorsqu'il disparaît, elle donne une solution dont le résidu d'évaporation à sec cède au benzène de la paranitraniline fusible à 147° et, après épuisement à l'aide de ce dissolvant, reste constitué par du chlorhydrate d'ammoniaque.

CHAPITRE V.

Dicyanamides diatomiques.

En vue de produire quelques dicyanamides diatomiques simples, j'ai étendu aux phénylènediamines les méthodes qui, appliquées aux monamines, ont fourni les corps décrits dans ces premières pages. Le succès a différé suivant la diamine mise en œuvre : si ces procédés permettent sans peine de préparer directement la métaphénylènedicyanamide, ou, par un détour, de parvenir au dérivé para, il ne semble pas qu'il soit possible de les utiliser pour obtenir une orthophénylènedicyanamide.

Toutefois, même lorsqu'on n'a pas réussi à isoler les dicyanamides, il n'est pas douteux qu'elles aient pris naissance au moins transitoirement dans ces essais, et les composés auxquels on a abouti en sont des dérivés immédiats; c'est à ce titre que leur description peut trouver ici sa place.

(¹) SCHIFF et OSTROGOWICH, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 514.

MÉTAPHÉNYLÈNEDICYANAMIDE DIATOMIQUE. — La métaphénylènediamine se comporte à l'égard du bromure de cyanogène comme les amines aromatiques ou naphthaléniques, et les deux groupes amidogènes sont intéressés à la fois par la réaction.

On opère comme pour la pseudocumidylecyanamide ⁽¹⁾, mais avec une proportion double de bromure de cyanogène; par exemple, on met en présence, dans 350^g d'eau contenant 21^g de bicarbonate de potasse, 22^g de ce bromure et 10^g,8 de métaphénylènediamine bien divisée. Celle-ci se transforme peu à peu à la température ordinaire en une masse rougeâtre cristalline. Après 36 heures, la réaction est achevée : on purifie le produit par filtration sur noir de sa solution alcaline, qu'on précipite ensuite. On recueille 13^g de métaphénylènedicyanamide, poudre blanche d'essorage très rapide, formée de petits prismes microscopiques très nets, surtout si l'on a mêlé la solution d'un quart d'alcool avant l'addition d'acide.

C'est le même corps qu'on obtient en désulfurant la métaphénylènedithiourée. Cette préparation est conduite de manière toute semblable à celle de la métatolylcyanamide ⁽²⁾, aux proportions près : à 11^g,5 de la métaphénylènedithiourée de Lellmann ⁽³⁾ dissous dans 500^{cm}³ de potasse bouillante à 5 pour 100, on ajoute peu à peu une solution chaude de 30^g de sulfate de cuivre cristallisé qui suffit, après quelques minutes d'ébullition, à décomposer entièrement la thiourée. Après filtration, la liqueur, mélangée d'acide chlorhydrique sans excès, dépose 13^g,5 de métaphénylènedicyanamide, qu'on purifie comme dans le premier cas.

Propriétés. — Elle est pulvérulente, en très petits cristaux prismatiques transparents, trapus et courts, inco-

⁽¹⁾ Page 20.

⁽²⁾ Page 17.

⁽³⁾ LELLMANN, *Liebig's Ann.*, t. CCXXI, p. 9.

lores ou un peu teintés en crème. Il n'a pas été possible de les faire recristalliser plus nettement dans les dissolvants neutres; ils sont presque insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très peu dans le benzène, l'éther ou le chloroforme. Par chauffage brusque, si on les projette sur une surface chaude, ils fondent vers 205° - 207° et se solidifient presque aussitôt après; par un chauffage progressif et prolongé, ils restent infusibles, même au-dessus de 325° .

Un peu solubles dans les acides, de même que les cyanamides simples, ils se dissolvent avec grande facilité dans les alcalis caustiques et carbonatés, mais non dans les bicarbonates; le sel qui se forme est assurément le sel neutre ou bibasique



car la dissolution de 3^g, 15 par exemple du produit n'est complète que si on les traite par un volume de lessive contenant au moins 2^g, 25 de potasse; ce taux correspond à 2 molécules à peu près de base, et annonce deux groupements cyanamiques dans le composé.

La teneur en azote est bien celle de la métaphénylènedicyanamide



Analyse. — Matière : 0^g, 3396. Volume d'azote : 105^{cm}³, 6.

Pression : 746^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100.....	35,53
» calculé pour C ⁸ H ⁶ N ⁴	35,44

Action de l'acide chlorhydrique. — On arrive sans peine à l'hydrater en diurée : 4^g sont dissous dans 10^{cm}³ d'acide chlorhydrique concentré et portés à l'ébullition pendant 7 à 8 minutes; après le refroidissement qu'on laisse se faire lentement, le liquide est étendu d'eau, ce

qui provoque le dépôt de 4^g environ de paillettes cristallines à peu près incolores. Ce produit est insoluble dans l'eau, dans les alcalis dilués ou moyennement concentrés et dans les acides étendus, et presque insoluble dans l'alcool même bouillant, ainsi que dans le benzène et l'éther. Pour le purifier, on le dissout à plusieurs reprises dans l'acide chlorhydrique concentré, qu'on étend d'eau ensuite, de façon à le reprécipiter, puis on le lave avec de la potasse diluée et, enfin, avec de l'eau distillée. Il est sublimable, et ne fond, si on l'échauffe progressivement, que bien au-dessus de 300°; mais, projeté brusquement sur une surface chaude, il fond vers 258°. D'après la plupart de ces propriétés et sa richesse en azote, ce serait la métaphénylènediurée de Warder (¹).

Analyse. — Matière : 0^g, 1873. Volume d'azote : 47^{cm³}, 5.

Pression : 744^{mm}, 5. Température : 15°.

Azote pour 100.....	29,06
» calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ² N ⁴	28,86

Mais comme Warder n'en mentionne pas le point de fusion rapide, pour plus de certitude, un autre échantillon en a été préparé suivant les indications de cet auteur, par le chlorhydrate de métaphénylènediamine et le cyanate de potasse. Le précipité qui se forme, purifié comme le précédent, fond également vers 258° par projection sur le bain de mercure et présente les mêmes caractères.

Analyse. — Matière : 0^g, 191. Volume d'azote : 49^{cm³}, 4.

Pression : 746^{mm}, 8. Température : 22°.

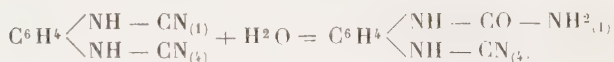
Azote pour 100.....	28,77
» calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ² N ⁴	28,86

PARAPHÉNYLÈNEDICYANAMIDE. — Les deux méthodes si commodes pour se procurer la métaphénylènedicyanamide fournissent toutes deux aussi, lorsqu'on les applique à la

(¹) WARDEK, *Ber.*, t. VIII, p. 1180.

paradiamine, un même composé; mais celui-ci n'est pas une dicyanamide : qu'on désulfure la paraphénylène-dithiourée (¹), ou qu'on cyane dans les conditions citées la paraphénylènediamine, le résultat de ces réactions est toujours de la paracyanamidophénylurée, dont on trouvera la description dans un Chapitre suivant.

Sans doute, il doit se former dans les deux cas la dicyanamide diatomique, bien qu'on n'ait pu le montrer, mais elle s'hydrate immédiatement sur l'un de ses groupements fonctionnels :



et l'on n'obtient qu'une monocyanamide complexe.

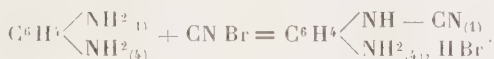
Dans l'idée d'éviter cette hydratation partielle, j'ai cherché à faire naître la dicyanamide dans un milieu entièrement anhydre. Revenir pour cela à la méthode d'Hofmann (²) et faire agir un oxyde métallique sur la paraphénylènedithiourée était ici impraticable, à cause de sa trop faible solubilité dans l'alcool ou l'éther. La réaction, du reste, produirait de l'eau susceptible d'être fixée ensuite par la cyanamide. D'autre part, en traitant directement la paraphénylènediamine par les agents de cyanuration, bromure ou chlorure de cyanogène, il y avait à craindre, et cela a été constaté, qu'il se formât des chlorhydrates ou bromhydrates de la base ou des produits intermédiaires, qui eussent été soustraits ainsi à l'influence des réactifs : cet inconvénient serait évité, il est vrai, par l'adjonction d'un oxyde; mais celui-ci, en absorbant l'acide, engendrerait de l'eau et l'on perdrait encore le bénéfice de la siccité du milieu.

Ces difficultés disparaissent si l'on décompose l'opéra-

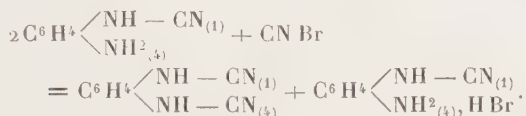
(¹) Préparée d'après Lellmann.

(²) HOFMANN, *Ber.*, t. II, p. 602; t. III, p. 264.

tion en deux parties. Il est facile d'obtenir tout d'abord, dans une première phase, la paramidophénylcyanamide par une action ménagée du bromure de cyanogène sur la paraphénylènediamine



En appliquant à cette paramidophénylcyanamide, placée dans un dissolvant sec, la méthode de Cloez et Cannizzaro telle qu'ils l'ont décrite ⁽¹⁾, il m'a paru possible de parvenir à la paraphényldicyanamide



Celle-ci, cependant, n'a pu être ainsi isolée à l'état de pureté; elle reste toujours mêlée de certaines quantités de cyanamidophénylurée, dont je n'ai réussi à la débarrasser ni par formation d'un sel alcalin et nouvelle précipitation, ni par des dissolutions ou cristallisations fractionnées. Il est pourtant possible de déduire des propriétés du mélange quelques propriétés probables de la dicyanamide pure.

PARAMIDOPHÉNYLCYANAMIDE. — Pour obtenir ce produit intermédiaire, il faut faire agir une seule molécule de bromure de cyanogène en solution relativement diluée sur une solution aqueuse tiède et concentrée de paraphénylènediamine : 20^g de diamine sont dissous à chaud dans 125^g à 150^g d'eau, puis ramenés vers 40°, sans laisser cristalliser; on ajoute par très petites portions et en agitant, de manière que l'addition dure 2 heures, du bromure de cyanogène préparé avec 32^g de brome.

Un dépôt assez abondant, en aiguilles fines, fusibles

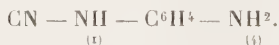
(¹) CLOEZ et CANNIZZARO, *Comptes rendus*, t. XXXII, p. 62.

seulement par chauffage brusque à 255°, se forme, surtout à la fin; c'est de la paracyanamidophénylurée bien reconnaissable; l'amidophénylcyanamide reste dissoute à l'état de bromhydrate; on laisse reposer jusqu'à ce que l'odeur du bromure ait disparu, puis on filtre.

L'acide bromhydrique qui a pris naissance dans la réaction est saturé par de la potasse caustique étendue, mais en évitant d'en employer un excès. Si l'on a dépassé la neutralité, on acidule de nouveau faiblement, et rajoute du bicarbonate de potasse saturé.

Il se précipite un corps coloré en brun qu'on redissout pour le purifier dans la potasse, passe sur noir animal et précipite cette fois par un acide, sans excès. Le composé est alors incolore et pèse 9^g ou 10^g.

Propriétés. — Il est en aiguilles fines et distinctes, s'essore très facilement, se dissout aisément dans l'alcool et l'acétone; il en cristallise par évaporation; il est beaucoup moins soluble dans le benzène ou l'éther et le tétrachlorure de carbone. Il fond à 158°. Sa composition répond à la formule de la paramidophénylcyanamide :



Analyse. — Matière : 6^g,1757. Volume d'azote : 48^{cm}³, 2.

Pression : 756^{mm}, 1. Température : 16°, 5.

Azote pour 100 31,80

» calculé pour C⁷H⁷N³ 31,58

A la fois acide et base, il est soluble dans les acides dilués aussi bien que dans la potasse, l'ammoniaque et le carbonate de soude étendus. Bouilli 30 à 45 minutes dans de l'acide chlorhydrique à 5 pour 100 en excès, il ne reprécipite plus lorsqu'on sature par un alcali. Mais si l'on évapore alors presque à sec, qu'on ajoute de la potasse concentrée ou du carbonate de soude sec, jusqu'à alcalinité franche, et épuise à l'alcool, on retire de celui-ci par évaporation des écailles incolores brillantes, fusibles à

129° (¹), de paramidophénylurée



qu'on peut convertir par le bromure de cyanogène en paracyanamidophénylurée, fusible à 255° (²), pour l'identifier.

Action du bromure de cyanogène sec. — Pour tirer de cette amidocyanamide la dicyanamide, je la mis en solution dans l'alcool absolu soigneusement rectifié sur la baryte anhydre, à raison de 26^g pour 175^g à 200^g d'alcool, et y mêlai 11^g de bromure de cyanogène sublimé solide, mis en dissolution dans de l'éther sec et desséché ensuite sur du chlorure de calcium fondu, car les cristaux en sont souvent humides. Le tout abandonné à la température ordinaire perd toute odeur après 15 à 20 heures. J'ajoute alors 800^g d'éther anhydre; un louche blanc rosé se produit, suivi bientôt d'un dépôt abondant de cristaux de bromhydrate de paramidophénylcyanamide; il atteint 20^g presque; il est soluble dans l'eau; on y reconnaît l'acide bromhydrique par les sels d'argent, et la base non transformée par saturation à la potasse, qui la précipite très pure.

La liqueur éthéro-alcoolique, évaporée dans le vide, dépose des aiguilles incolores ou peu colorées en rose violacé, qui paraissent contenir une grande proportion de dicyanamide. En fractionnant l'évaporation, les dépôts recueillis aux divers moments présentent les mêmes caractères physiques et semblent homogènes; en les dissolvant dans les alcalis et les reprecipitant par acidulation, ils ne donnent que de la paracyanamidophénylurée. Dans les diverses tentatives faites pour les recrystalliser soit dans l'alcool, soit dans l'éther, il ne m'a pas été possible de changer les constantes de ce mélange, ni d'une façon sen-

(¹) SCHIFF et OSTROGOWICH, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 375.

(²) Voir p. 65.

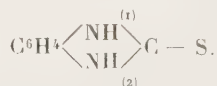
sible, non plus, sa composition centésimale. La teneur en azote reste voisine de 34 pour 100, alors que la dicyanamide exigerait 35,45 pour 100 et la paracyanamidourée 31,93.

Le point de fusion net est toujours à 255° à peu près par chauffage brusque, comme pour la paracyanamidophénylurée, mais la substance se ramollit déjà visiblement vers 200°. Il y a lieu de supposer que la dicyanamide pure fondrait aussi vers ce point ou un peu au-dessus. L'action de l'acide chlorhydrique concentré ne fournit pas de renseignement : il donne la paraphénylènediurée, en opérant comme avec la cyanamidourée. Quant à la solubilité dans les alcalis, elle semble à peu près complète avec une molécule de base; mais il est bien possible qu'à l'opposé de l'isomère méta, la dicyanamide para soit capable de donner un sel monobasique, ou bien les alcalis peuvent provoquer son hydratation en monourée, ce qui aurait le même effet au point de vue de la solubilité alcaline.

Ces résultats, assurément bien vagues, me permettent cependant d'avancer, si je juge d'après l'analyse, que j'ai obtenu de la paraphénylènedicyanamide au moins à 55 ou 60 pour 100.

D'autres tentatives faites en utilisant l'acétone pure comme solvant ont donné des résultats encore moins satisfaisants, et j'ai dû me contenter de cette étude approximative des propriétés de la paraphénylènedicyanamide.

CYANURATION DE L'ORTHOPHÉNYLÈNEDIAMINE. — Une seule méthode, celle de Cloez et Cannizzaro, paraît utilisable pour obtenir l'orthophénylènedicyanamide, car dans les conditions où l'on peut transformer les autres phénylènediamines en leurs dithiourées, l'ortho donne seulement l'orthophénylènedithiourée de Lellmann (1) :



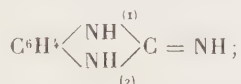
(1) LELLMANN, *Liebig's Ann.*, t. CCXXI, p. 9.

Or, ce corps ne se prête évidemment pas à une application de la méthode d'Hofmann, et même l'on ne peut parvenir à le désulfurer.

Aussi, dans le but de former la dicyanamide de l'orthophénylènediamine, celle-ci a-t-elle été simplement soumise, dans les mêmes conditions que la méta, à l'action de 2 molécules de bromure de cyanogène; comme elle est soluble dans l'eau, on peut l'employer en dissolution.

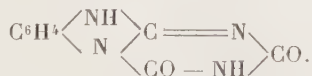
L'absorption du réactif cyané est assez lente et dure à froid parfois trois jours; il se dépose une matière d'aspect amorphe, jaune ou brune. C'est un mélange de deux espèces chimiques distinctes, qu'on sépare par quelques lavages avec 10 fois leur poids d'alcool à 50 pour 100, où est soluble une seule d'entre elles.

Celle-ci, qu'on retire du dissolvant par évaporation et qu'on purifie par cristallisation dans de l'eau bouillante, a été reconnue pour de l'orthophénylèneguanidine



sa masse ne représente que 25 à 30 pour 100 de la diamine employée.

L'autre, abandonnée comme résidu insoluble par l'alcool faible, est beaucoup plus abondante et atteint jusqu'à 120 à 140 pour 100 de la quantité de base mise en réaction. Ce paraît être un dérivé de la première : une imidodicarbonylorthophénylèneguanidine



On l'amène à l'état de pureté par dissolution dans les alcalis, filtration sur noir animal et précipitation au moyen d'acide chlorhydrique dilué.

ORTHOPHÉNYLÈNEGUANIDINE. — La formation de l'or-

premier homologue de la série des arylphénylèneguanidines de Keller ⁽¹⁾. Il n'y a pas à se prononcer entre les deux formules, le composé paraissant, comme les autres dérivés benzimidazoliques, capable de fonctionner tantôt sous l'une, tantôt sous l'autre. L'action de l'acide nitreux, par exemple, semblerait plus compréhensible avec le second type, l'action de la baryte avec le premier.

Partie expérimentale : Préparation. — Pour se procurer cette base sans presque aucun produit secondaire, il suffira de faire réagir molécule à molécule dans l'eau le bromure de cyanogène et l'orthophénylènediamine ⁽²⁾, sans autre addition; l'acide issu de la réaction se comblera à la guanidine dès qu'elle sera formée. Si la base initiale est restée en partie solide, on la verra se dissoudre peu à peu.

Après 5 ou 6 heures, la solution filtrée sera additionnée de lessive de potasse à 10 pour 100, équivalente à une molécule. En concentrant fortement alors au bain-marie jusqu'à l'apparition de cristaux et laissant refroidir, on obtiendra pour 10^g de diamine 11^g à 11^g,5 de paillettes brillantes blanches, qu'on essorera et cristallisera dans l'alcool bouillant, puis dans l'eau chaude.

Propriétés. — Elle se présente en lamelles incolores, fusibles à 222°, très solubles dans l'alcool et l'acétone, assez dans l'eau, dont on peut les précipiter en saturant de sel marin; elles se dissolvent faiblement dans l'éther et le benzène.

Après dessiccation dans le vide, leur composition répond à la formule



Analyse. — Matière : 0^g, 1652. Volume d'azote : 44^{cm}³.

Pression : 756^{mm}. Température : 17°.

⁽¹⁾ KELLER, *Ber.*, t. XXIV, p. 2499.

⁽²⁾ PIERRON, *Bull.*, t. XXXI, p. 841.

Azote pour 100.....	31,11
» calculé pour $C^7H^7N^3$...	31,57

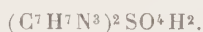
Elles ne paraissent guère être plus solubles dans les alcalis que dans l'eau, mais le sont avec facilité dans les acides dilués. En évaporant lentement leur solution chlorhydrique, il s'en dépose un chlorhydrate en longues aiguilles incolores très hygroscopiques fondant vers 200° , de la formule



Analyse. — Matière : 0^g,2489. Chlorure d'argent : 0^g,218.

Acide chlorhydrique pour 100.....	21,69
» calculé pour $C^7H^7N^3, HCl$...	21,59

Un sulfate, préparé de même et aussi en aiguilles incolores, est d'après sa teneur en acide sulfurique



Analyse. — Matière : 1^g,0756. Sulfate de baryum : 0^g,6968.

Acide sulfurique ($SO^4 H^2$) pour 100.....	27,24
» calculé pour $(C^7H^7N^3)^2 SO^4 H^2$...	27,22

On a pu évaporer ces solutions à plusieurs reprises à l'ébullition, en présence d'acide chlorhydrique concentré, sans observer de changement dans les propriétés de la base, qu'une addition de potasse reprécipite avec ses caractères primitifs.

Action des alcalis. — De même, les alcalis bouillants moyennement étendus ne l'attaquent pas. Mais il n'en est pas de même s'ils sont concentrés et à une température suffisamment élevée; c'est ainsi que 5^g de cette guanidine, ayant été enfermés avec 30^g de baryte cristallisée et 5^g d'eau distillée dans un tube scellé, furent chauffés à 180° - 190° durant 5 heures. A l'ouverture, se dégagait de l'ammoniaque gazeuse; la masse qui remplissait le tube en était saturée; on la reprit par l'eau et l'on neutralisa les

bases par de l'acide chlorhydrique. Un dépôt se sépara : cristallisé dans l'alcool, il se montrait en paillettes blanches ; il fondait à 310° et commençait à se sublimer vers 270° . Il pesait 2^g environ. Sa teneur en azote était celle de l'orthophénylèneurée de Rudolph ⁽¹⁾, dont il possède, comme on le voit, les propriétés.

Analyse. — Matière : 0^g,2470. Volume d'azote : 45^{cm}³, 2.
Pression : 748^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100.....	20,94
» calculé pour C ⁷ H ⁶ ON ² ..	20,895

Les eaux mères précipitent par le carbonate de soude leur baryum à l'état de carbonate, qui entraîne l'orthophénylèneguanidine non transformée ; on l'en sépare par l'alcool, et en retrouve 2^g,5 environ ; la partie disparue a donc fourni, en perdant de l'ammoniaque, presque quantitativement de l'orthophénylèneurée.

Action de l'acide nitreux. — Lorsqu'on dissout la nouvelle base dans 30 parties d'acide chlorhydrique à 2 pour 100 et qu'on y mélange vers 0° son poids de nitrite de soude, un abondant dégagement d'azote se produit aussitôt ; on le voit persister près de 36 heures. En même temps, il se dépose de l'orthophénylèneurée un peu colorée en jaune, qu'on purifie par dissolution dans la potasse étendue et précipitation à l'aide d'acide dilué. Elle fond à 310° ; la quantité en atteint presque celle de la guanidine employée.

Analyse. — Matière : 0^g,1340. Volume d'azote : 25^{cm}³.
Pression : 744^{mm}. Température : 18°.

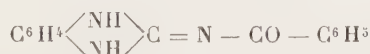
Azote pour 100.....	21,05
» calculé pour C ⁷ H ⁶ ON ² ..	20,895

Benzoylation. — D'autre part, on a traité cette guani-

(¹) RUDOLPH, *Ber.*, t. XII, p. 1296.

dine à poids égal par le chlorure de benzoyle en solution benzénique avec les $\frac{4}{5}$ de sa masse de pyridine sèche (1); elle se convertit entièrement en un dérivé benzoylé après 3 heures d'ébullition. On évapore à sec, on lave le résidu à l'eau d'abord, puis avec un alcali faible. On fait cristalliser dans l'alcool et recueille des aiguilles faiblement aplaties, incolores, ou à peine colorées en jaune, insolubles dans les bases et les acides dilués, fondant à 236°, très solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther.

Le groupe benzoyle paraît y être fixé sur l'azote guanidique, car cette combinaison n'est plus attaquée à froid par l'acide azoteux; elle aurait donc la formule



de la *benzoylorthophénylèneguanidine*.

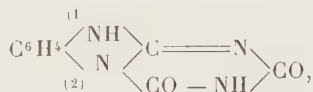
Analyse. — Matière : 0^g, 1590. Volume d'azote : 24^{cm}³, 6.

Pression : 749^{mm}, 5. Température : 21°.

Azote pour 100..... 17,34

» calculé pour C¹⁴H¹¹ON³. 17,72

IMIDODICARBONYLORTHOPHÉNYLÈNEGUANIDINE. — Le produit qui accompagne l'orthophénylèneguanidine dans la cyanuration de l'orthophénylènediamine en présence des bicarbonates est l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine

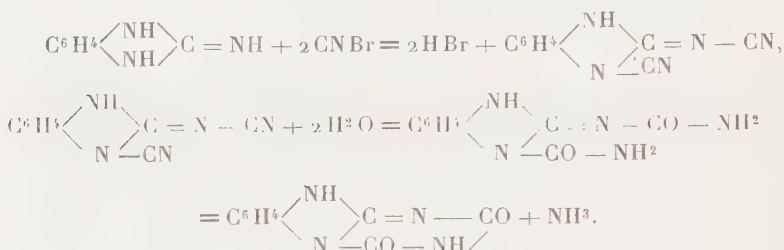


comme je crois l'avoir démontré plus loin. Il peut prendre naissance suivant deux mécanismes distincts :

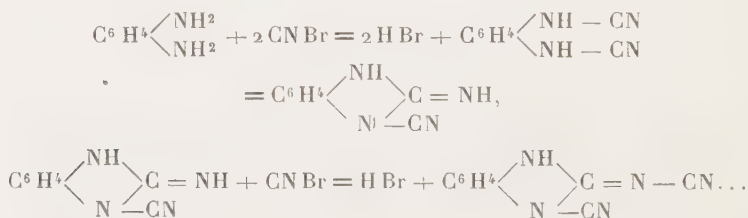
Dans l'un, l'orthophénylèneguanidine formée tout d'abord donnerait par le bromure de cyanogène un dérivé

(1) FREUNDLER, *Bull.*, t. XXXI, p. 275 et 616.

dicyané; celui-ci, par une hydratation suivie de condensation interne avec perte d'ammoniaque, passerait à l'état d'imide cyclique, d'après le schéma :



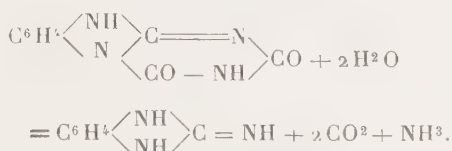
Dans l'autre, la dicyanamide normale proviendrait directement de la diamine en une première phase; une transposition de cette dicyanamide et une nouvelle cyanuration conduirait au dérivé dicyané de l'orthophénylèneguanidine; la réaction s'achèverait ensuite comme plus haut :



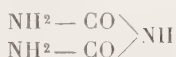
On n'a pas observé de fait qui décide formellement en faveur de l'une ou de l'autre de ces hypothèses; toutefois, la première a cette supériorité qu'on peut en constater la possibilité; l'orthophénylèneguanidine en solution dans l'eau bicarbonatée est, en effet, transformée presque quantitativement en imidodicarbonylorthophénylèneguanidine par le bromure de cyanogène.

C'est là en même temps une démonstration que ce corps est un dérivé immédiat de l'orthophénylèneguanidine. Son mode de décomposition au contact des alcalis

concentrés et chauds le prouve encore : sous leur influence il perd de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et libère de cette orthophénylèneguanidine :



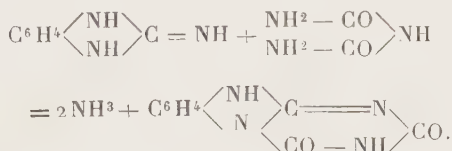
La partie de la molécule qui en est ainsi détachée doit offrir une structure qui se retrouve aussi dans la molécule du biuret



et en comprendre par conséquent la chaîne



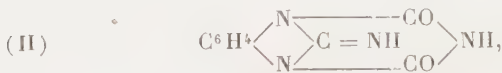
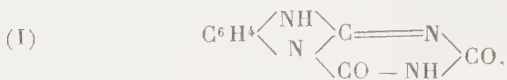
car on reconstitue le composé qui nous intéresse, en condensant par la chaleur le biuret et l'orthophénylèneguanidine :



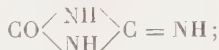
Le poids moléculaire déterminé par cryoscopie laisse supposer du reste que la nouvelle molécule ne contient qu'une fois le résidu de la guanidine.

Sans entrer dans la discussion des cas de desmotropie qui peuvent se présenter ici, et en cherchant à mettre seulement en évidence l'enchaînement des atomes, on reconnaîtra que trois formules pourraient rendre compte de ces

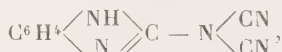
modes de formation et de ces propriétés :



La troisième serait celle d'une imide d'acide bibasique 1-3 et paraît par là-même assez peu vraisemblable. On avait cru reconnaître un anneau tétragonal, semblable à celui qui la termine, dans la carbamidocyanamide ou cyanourée et ses dérivés ⁽¹⁾; on les représentait par des cycles tels que



mais on a renoncé à cette conception qui répondait mal aux faits ⁽²⁾. Par condensation directe avec des amines, du reste, le biuret ne fournit jamais de chaînes fermées aussi courtes. En outre, pour expliquer le mécanisme de la formation d'un pareil composé dans une cyanuration, on devrait admettre le passage par une combinaison imidodicyanée



dont on ne posséderait aucun autre exemple, à part la dicyanamide de Bannow ⁽³⁾, d'existence encore problématique; ou bien il faudrait supposer qu'une urée,



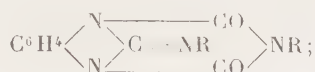
⁽¹⁾ HALLWACHS, *Liebig's Ann.*, t. CLIII, p. 309.

⁽²⁾ BAMBERGER, *Ber.*, t. XXIII, p. 1866; SMOLKA et FRIEDRICH, *Monatshefte Chemie*, 1889, p. 88.

⁽³⁾ BANNOW, *Ber.*, t. IV, p. 254; t. XIII, p. 2201.

pût fixer un groupement nitrile sous l'action du bromure de cyanogène dans les conditions de l'expérience, ce que ne fait aucune urée monosubstituée.

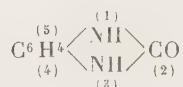
La formule (II) échappe à ces critiques : elle offre la configuration moléculaire que Keller (1) aperçoit dans ses arylimidodicarbonylarylorthophénylèneguanidines



pourtant elle explique mal la résistance de ce corps à l'action de l'acide nitreux, alors que l'orthophénylèneguanidine et l'acide mélanurénique (2), où l'on retrouve les mêmes dispositions des atomes, perdent par ce réactif leur azote imidique.

Le peu d'énergie de ses propriétés basiques serait également peu compréhensible, tandis que tous deux aussi, l'orthophénylèneguanidine et l'acide mélanurénique, en manifestent d'assez accentuées (3).

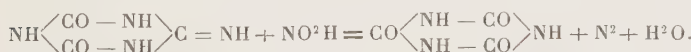
Enfin, bien que l'orthophénylèneurée



offre 2 atomes d'azote secondaires en (1)-(3) qui semblent disposés de manière à favoriser l'établissement d'un noyau

(1) KELLER, *Ber.*, t. XXIV, p. 2499.

(2) L'acide mélanurénique de Liebig (*Liebig's Ann.*, t. X, p. 30), mis en solution dans un excès d'acide sulfurique et traité à froid par le nitrite de soude, dégage de l'azote, puis après un repos de plusieurs heures, évaporé à l'ébullition de façon à concentrer la solution obtenue, donne de l'acide cyanurique qui se dépose par refroidissement en cristaux prismatiques incolores, précipitant en violet l'oxyde de cuivre ammoniacal, se sublimant sans fondre avec une odeur piquante et contenant à l'analyse 33,03 pour 100 d'azote (calculé : 32,56) :



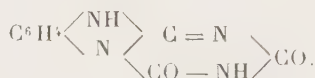
(3) STRIEGLER, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXXIII, p. 161.

triple d'une structure semblable à celle du schéma (II), il n'est pas possible d'en obtenir la condensation ni avec le bromure de cyanogène, ni avec le biuret; au contraire, ces opérations sont aisées avec l'orthophénylèneguanidine, et l'on en peut déduire que l'atome d'azote latéral de cette base joue un rôle capital dans ces réactions.

Ces arguments, sans infirmer d'une façon absolue la constitution figurée en (II), n'inclinent pas en sa faveur; aussi, quoiqu'ils ne soient point une preuve directe de la première formule, c'est celle-là cependant qu'il semble le plus rationnel d'assigner à l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine.

Partie expérimentale : Préparations. — I. — Si l'on veut obtenir ce composé en utilisant à peu près entièrement l'orthophénylènediamine mise en réaction, il suffit de modifier l'essai de cyanuration déjà décrit ⁽¹⁾, en employant une quantité suffisante de bromure de cyanogène et de bicarbonate, soit 3 molécules au moins de chacun. Le réactif n'est totalement absorbé qu'après 4 jours et plus. Une substance brune, puis jaune, s'est rassemblée au fond du liquide; l'alcool en extrait quelques décigrammes à peine d'orthophénylèneguanidine. La partie principale est purifiée selon le mode décrit déjà, par filtration sur noir et reprécipitation de la solution alcaline avec la quantité calculée d'acide.

Le produit, après deux opérations semblables et des lavages prolongés à l'eau distillée, est sensiblement pur; on peut le faire cristalliser dans l'acide acétique glacial par refroidissement ou évaporation. Les cristaux sont ensuite lavés à l'eau et bien séchés. A l'analyse ils paraissent bien répondre à la formule



(¹) Page 46.

Analyse. — *a.* Matière : 0^g,1504. Volume d'azote : 36^{cm³}, 5.

Pression : 755^{mm}. Température : 18°.

Azote pour 100..... 27,78

» calculé pour C⁹H⁶O²N⁴. 27,72

b. Matière : 0^g,1158. Acide carbonique : 0^g,2269. Eau : 0^g,032.

Carbone pour 100..... 53,43

Hydrogène » 3,07

Carbone » calculé pour C⁹H⁶O²N⁴..... 53,46

Hydrogène » 2,93

II. — Dans la préparation précédente, on peut substituer à l'orthophénylènediamine l'orthophénylèneguanidine, en employant seulement 2 molécules ou un peu plus des autres réactifs. La réaction suit la même marche, s'achève un peu plus vite et fournit avec de bons rendements le même produit.

Analyse. — Matière : 0^g,1373. Volume d'azote : 33^{cm³}, 5.

Pression : 759^{mm}. Température : 20°.

Azote pour 100..... 27,60

» calculé pour C⁹H⁶O²N⁴. 27,72

III. — Enfin, mais c'est plutôt une preuve de la constitution de ce corps qu'un mode d'obtention pratique, on le produit encore par condensation du biuret et de l'orthophénylèneguanidine. Si l'on triture ensemble 6^g de celle-ci et 4^g,5 de biuret sec (cristallisé dans l'alcool), et qu'on chauffe 1 heure vers 180°, jusqu'à disparition des vapeurs ammoniacales, le résidu, épuisé par la potasse à 10 pour 100 tiède, s'y dissout en grande partie; il ne reste guère insoluble que 1^g,6 à 1^g,7 d'une matière grise amorphe infusible, qui n'a pas été examinée de plus près. La solution alcaline précipite par les acides, dont on sature ensuite l'excès par du bicarbonate de potasse, et l'on recueille ainsi 4^g,6 d'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine. On en retrouve encore quelques décigrammes dans les eaux mères concentrées.

Analyse. — Matière : 0^g, 2743. Volume d'azote : 66^{cm}³, 7.

Pression : 739^{mm}, 3. Température : 18°.

Azote pour 100.....	27,30
» calculé pour C ¹⁰ H ⁶ O ² N ⁴	27,72

Propriétés. — L'analyse montre l'identité de ces trois produits d'origines diverses. Précipitée ainsi de ses dissolutions alcalines, la substance, après dessiccation, est une poudre incolore d'aspect amorphe ne fondant que fort au-dessus de 320°, à peu près insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool même bouillant, insoluble dans le benzène et le chloroforme, soluble dans les acides sulfurique et acétique purs. Ce dernier la dissout assez abondamment à chaud et la dépose par refroidissement ou évaporation en prismes microscopiques aplatis ou tablettes incolores; ces cristaux retiennent de l'acide et ne le perdent que par des lavages à l'eau ou par une longue exposition à l'air.

Les acides étendus froids ne la dissolvent pas, mais à chaud, il en passe dans les acides sulfurique et chlorhydrique à 3 pour 100 des quantités notables; ces solutions cependant ne sont pas durables, déposent à la longue, après refroidissement, la plus grande partie de la matière qu'elles contiennent, et il n'a pas été possible d'en retirer des sels définis de l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine. Avec les bases, au contraire, elle en donne qui sont stables et peuvent s'isoler : 2^g, 8 de potasse en lessive étendue, même à froid, suffisent à faire passer en dissolution permanente 10^g de la substance, et, des liqueurs un peu brunes qui en proviennent, il est facile par évaporation d'obtenir des cristaux d'un sel de potassium, en aiguilles incolores; leur teneur en métal, comme la solubilité aux alcalis, indique que l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine joue le rôle d'acide monobasique.

Analyse. — Matière : 0^g,1088. Sulfate de potasse : 0^g,0389.

Oxyde de potassium (K ² O) pour 100	19,47
» calculé pour C ⁹ H ⁵ O ² N ⁴ K.	19,58

Des essais cryoscopiques dans le phénol ou l'acide acétique (1) ont établi le poids moléculaire; il concorde avec ces résultats :

Poids de matière.....	0 ^g ,1742
Poids du phénol.....	17 ^g
Dépression moléculaire du phénol (déterminée directement).....	77,6
Abaissement du point de congélation.....	0°,43
Poids moléculaire $\frac{0,1742 \times 100 \times 77,6}{0,43 \times 17}$	196
Poids moléculaire calculé pour C ⁹ H ⁶ O ² N ⁴	202

Les acides n'ont guère sur lui d'autre action que celle qu'on a dite. Il a été soumis au contact d'acide chlorhydrique concentré bouillant qui en dissout un peu, pendant plus de 1 heure, sans subir de modification : l'acide ayant été évaporé à sec, le résidu lavé à l'alcool et à l'eau ne leur abandonne aucun produit nouveau et présente à l'analyse la même composition. D'autre part, en dissolution dans l'acide acétique cristallisable contenant de petites quantités d'eau, il a été porté à l'ébullition pendant 2 heures, et maintenu 3 heures autour de 100°; il recristallisait intact par refroidissement, et en évaporant à sec la liqueur mère on en retrouvait la plus grande partie non attaquée (2); cependant, en épuisant à l'eau ce résidu d'éva-

(1) On pouvait craindre que la faible basicité du composé étudié ne troublât la détermination cryoscopique, dans un acide relativement fort comme l'acide acétique; cependant on a obtenu les mêmes résultats qu'avec le phénol.

(2) Le poids est presque égal à celui dont on est parti; l'analyse permet de constater l'inaltérabilité du produit.

Analyse. — Matière : 0^g,282. Volume d'azote : 67^{cm}³,7.

Pression : 749^{mm},1. Température : 17°.

Azote pour 100.....	27,57
» calculé.....	27,72

poration, et en saturant ensuite par un alcali, il a été possible de séparer des traces d'un corps basique cristallin fusible à 220° , en trop petites masses pour être soumis à l'analyse, et qui est probablement de l'orthophénylène-guanidine.

La résistance de la molécule n'est pas moins marquée à l'égard de l'acide nitreux. Qu'on place l'imidodicarbo-nylorthophénylèneguanidine en suspension dans une liqueur chlorhydrique ou sulfurique, dans laquelle une partie se dissout ⁽¹⁾, ou qu'on la mette en solution dans l'acide acétique cristallisable, et qu'on y mêle soit à chaud, soit à froid, un nitrite en excès, on la retrouve avec ses propriétés et sa composition centésimale, même après une action prolongée de l'acide nitreux. Toutefois, en traitant lentement pendant 3 heures une solution acétique chaude par des additions répétées de nitrite de soude concentré, lorsqu'après avoir séparé le corps non transformé qui se déposa d'abord, on évapora l'acide et lava le résidu sec à l'eau et à l'alcool, on trouva dans celui-ci de très petites quantités d'un corps qui, d'après son point de fusion de 307° - 310° , la facilité de sa sublimation, ses autres propriétés et sa richesse en azote, devait être de l'orthophénylèneurée.

Analyse. — Matière : 0^g,1410. Volume d'azote : 26^{cm}³.
Pression : 755^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	21,22
» calculé pour C ⁷ H ⁶ ON ² ..	20,895

Celle-ci provenait sans doute de l'action de l'acide nitreux sur l'orthophénylèneguanidine qui se forme par l'effet de l'acide acétique lui-même.

Action de la baryte. — Si ce composé est assez indifférent aux acides, il est beaucoup plus sensible aux réac-

(1) A chaud, elle se dissout en totalité si l'acide est en excès suffisant.

tifs alcalins; ils lui font subir la dégradation qui vient d'être observée, à un faible degré, sous l'influence de l'acide acétique. On s'en convainc facilement en le faisant bouillir pendant 1 heure avec un excès de potasse caustique à 20 ou 25 pour 100; on remarque un dégagement d'ammoniaque, et, en concentrant, on voit cristalliser de l'orthophénylèneguanidine.

La scission de la molécule est particulièrement nette, lorsqu'on mélange avec de l'eau de baryte chaude à 40 pour 100 l'imidodicarbonylorthophénylèneguanidine, et qu'on porte à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, c'est-à-dire 2 heures; on reconnaît, si l'on a pris soin de condenser ce gaz, que, pour 5^g du dérivé guanidique mêlé à 100^g d'eau de baryte, la quantité en a atteint 0^g,36 (¹); en même temps, le liquide a déposé du carbonate de baryte, qu'on peut isoler en filtrant rapidement la liqueur bouillante, le plus possible à l'abri de l'air, et lavant à l'eau distillée: on en retrouve près de 9^g; enfin, un courant d'acide carbonique à chaud ayant précipité la baryte restée en solution, le carbonate séparé est lavé à l'alcool, tandis que, de son côté, l'eau mère est évaporée à sec et son résidu épuisé aussi par l'alcool; ces deux liqueurs alcooliques abandonnent enfin à l'évaporation 4^g,4 de paillettes fusibles à 222°, d'orthophénylèneguanidine, identifiées par l'analyse.

Analyse. — Matière : 0^g,0854. Volume d'azote : 23^{cm}³, 9.

Pression : 755^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100.....	32,04
» calculé pour C ⁷ H ⁷ N ³ ...	31,57

Les quantités recueillies de ces divers produits correspondent presque théoriquement avec le poids du dérivé qui a été soumis à l'essai.

(¹) Dosé par acidimétrie.

Ces diverses expériences, sans établir d'une manière complète la constitution supposée de l'imidodicarbonyl-orthophénylèneguanidine, lui donnent cependant une forte probabilité. On peut en déduire une autre conclusion : c'est qu'en raison de la tendance si marquée de l'orthophénylènediamine à former des chaînes fermées latérales, il est peu d'espoir de parvenir à tirer de cette base une dicyanamide, au moins par les méthodes qui sont aujourd'hui à notre disposition, et je n'ai pas cru devoir pousser plus loin mes recherches dans cette direction.

CHAPITRE VI.

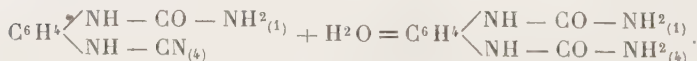
Cyanamides complexes.

I. — CYANAMIDOPHÉNYLURÉES.

PARACYANAMIDOPHÉNYLURÉE. — Comme je l'ai mentionné antérieurement ⁽¹⁾, on obtient cette cyanamide en cherchant à préparer la paraphénylènedicyanamide, aussi bien par digestion du bromure de cyanogène aqueux avec la paraphénylènediamine, que par l'ébullition de la paraphénylènedithiourée en solution alcaline sur de l'oxyde de cuivre.

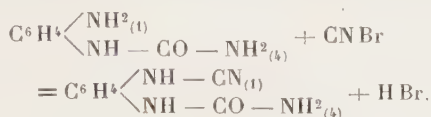
Il ne peut guère y avoir de doute sur la nature de la substance qui s'est formée dans ces deux réactions.

Elle est, en effet, acide monoatomique; elle ne contient donc vraisemblablement qu'un seul groupe cyanamique. Sous l'influence hydratante des acides, elle donne, en fixant 1 molécule d'eau sur ce groupement, la paraphénylène-diurée



(1) Voir page 41.

Enfin, sa structure est établie encore, et très sûrement, par un autre mode de formation : elle prend naissance avec grande facilité lorsqu'on cyane la paramidophénylurée



Préparations. — I. — II. — Il n'y a pas lieu d'insister sur les préparations par désulfuration de la dithiourée et par cyanuration de la diamine; les détails de ces opérations ont été donnés à propos de la métaphénylènedicyanamide et s'appliquent exactement au cas actuel; les rendements sont identiques.

Une fois isolée sous forme de petites aiguilles qui, à l'essorage, s'accolent en paillettes brillantes roses ou violacées, on la redissout pour la purifier dans 1 molécule environ de potasse, qu'on a eu soin de faire bouillir d'avance pendant quelques minutes, et l'on étend d'eau distillée bouillie; on filtre sur noir animal pour décolorer et additionne d'un peu de bisulfite de soude; ces précautions ont pour but de soustraire le produit à l'oxydation par l'air, qui le colorerait en bleu ou en violet. On le précipite alors par l'acide chlorhydrique très étendu ou l'acide acétique. Si l'on a opéré sur des liqueurs suffisamment diluées, et n'en renfermant guère que 0,2 par litre, on le recueille en belles aiguilles souples incolores et brillantes, bleuissant faiblement dans l'air à la longue.

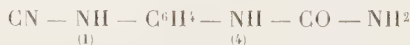
III. — On peut cyaner aussi la paramidophénylurée. Cette amine est très soluble dans l'eau (1). A sa solution à 2 et 3 pour 100 on ajoute un peu plus de 1 molécule de bromure de cyanogène. Au bout de 10 minutes commencent déjà à se déposer de petites aiguilles aplaties, un

(1) SCHIFF et OSTROGOWICH, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 375.

peu violacées, dont la quantité augmente pendant 5 ou 6 heures. Pour 5^g de base initiale on en possède alors à peu près 5^g,5, qu'on peut purifier comme il vient d'être exposé. Elles sont en tout semblables aux cristaux issus des opérations précédentes.

Propriétés. — Elles sont insolubles dans l'eau froide et peu solubles dans l'eau bouillante, peu aussi dans le benzène et l'éther, davantage dans l'alcool. Elles sont entièrement solubles dans une quantité d'alcali correspondant à 1 molécule, soit 2^g de potasse à 20 pour 100 pour 6^g,25. Ces solutions, si la liqueur est exempte d'oxygène dissous, sont faiblement jaunes, et se colorent en violet par agitation à l'air.

Brusquement portées vers 255°, elles fondent très partiellement en se décomposant et se solidifient aussitôt après en une masse brune, qui reste infusible jusqu'au delà de 320°; déjà dès 225°, elles paraissent se ramollir et se détruire lentement. Elles ne peuvent être fondues que bien au-dessus de 310° si on les chauffe progressivement; elles prennent alors, lorsqu'on arrive au voisinage de 225°-230°, une teinte vert clair. Leur composition répond à la formule



de la paracyanamidophénylurée.

Analyse. — a. Matière : 0^g,2742. Volume d'azote : 78^{cm}³,2.

Pression : 753^{mm}. Température : 24°.

Azote pour 100.....	31,62
» calculé pour C ⁸ H ⁸ ON ⁴ ..	31,82

b. Matière : 0^g,2980. Acide carbonique : 0^g,5950. Eau : 0^g,125.

Carbone pour 100	54,45
Hydrogène »	4,66
Carbone » calculé pour C ⁸ H ⁸ ON ⁴	54,55
Hydrogène »	4,55

Action de l'acide chlorhydrique. — Cette substance se dissout assez abondamment à froid dans l'acide chlorhydrique concentré. Si l'on porte au bain-marie une de ces solutions à 10 pour 100, on voit presque immédiatement reprécipiter, en poids égal à celui qu'on a employé, des paillettes à éclat argenté, incolores, insolubles dans les acides et les alcalis, à peu près insolubles aussi dans l'alcool et les autres dissolvants, et qui enfin, par le chauffage, charbonnent sans fondre. Elles sont semblables en tous ces points à la paraphénylènediurée de Lellmann (¹). L'analyse, après des lavages répétés à l'eau et aux alcalis, achève l'identification.

Analyse. — Matière : 0^g, 2186. Volume d'azote : 55^{cm}³, 4.

Pression : 751^{mm}. Température : 22°.

Azote pour 100.....	28,32
» calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ² N ⁴ .	28,86

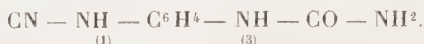
MÉTACYANAMIDOPHÉNYLURÉE. — La cyanuration de la métamidophénylurée est le seul moyen qui permette l'obtention de cette cyanamide, la thiourée correspondante n'existant pas. Dans le cas d'ailleurs où on la posséderait, le risque serait trop grand de la détruire entièrement dans la désulfuration en liqueur alcaline, et cette seconde méthode serait sans doute inutilisable.

Préparation. — La préparation est calquée sur celle du dérivé para à partir de la paramidophénylurée, mais il est bon d'ajouter du bicarbonate à la solution de l'amidourée. La purification du produit est moins délicate, et l'on obtient de bons résultats par de simples cristallisations dans l'alcool ou dans l'eau bouillante; les rendements sont aussi bons.

Propriétés. — Ce sont de petits cristaux incolores, prismatiques, un peu ternes, solubles dans l'alcool, peu

(¹) LELLMANN, *Liebig's Ann.*, t. CCXXI, p. 14.

dans l'eau à froid, assez à chaud, peu aussi dans le benzène, l'éther ou le chloroforme. Ils fondent à 210° assez nettement en se décomposant. Ils ont une saveur sucrée très prononcée. Leur teneur en azote est bien celle de la métacyanamidophénylurée



Analyse. — Matière : 0^g,0989. Volume d'azote : 27^{cm}³, 2.

Pression : 750^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100.....	31,48
» calculé pour C ⁸ H ⁸ ON ⁴ ..	31,82

Cette cyanamide se dissout dans une quantité équimoléculaire d'alcali, ce qui la suppose monoatomique, et précipite par les acides.

Action des acides. — Elle est insoluble dans les acides dilués et se dissout dans les acides concentrés. Portée quelques minutes à l'ébullition, la solution chlorhydrique dépose, lorsqu'on la dilue, comme celle de métadicyanamide dans les mêmes conditions, de la métaphénylène-diurée de Warder (¹), en aiguilles fusibles par projection à 258° , infusibles par chauffage lent.

II. — CYANAMIDOACÉTANILIDES.

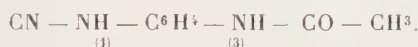
Pour obtenir ces corps, la cyanuration directe est encore l'unique voie qui soit accessible, pour les raisons que j'ai exposées à propos des cyanamidourées. Un seul des isomères de cette série a été isolé, le méta, comme étant celui dont la préparation offrait le moins de chance de complications et cependant capable de donner plus tard des composés définis par copulation.

MÉTACYANAMIDOACÉTANILIDE. — *Préparation.* — Les détails de cette opération et de la purification sont exac-

(¹) Voir page 40.

tement ceux de la dernière préparation décrite. Les rendements sont aussi fort bons, 90 pour 100 de la théorie.

Propriétés. — Après cristallisation dans l'alcool coupé d'un peu d'eau, la cyanamidoacétanilide se présente en aiguilles minces, un peu larges, brillantes, incolores, fusibles à 205°-207°; elles sont facilement dissoutes par l'alcool, l'acétone, assez solubles dans l'eau, surtout à chaud, peu dans l'éther. La composition est celle que demande la formule



Analyse. — Matière : 0^g,1436. Volume d'azote : 30^{cm}³, 7.
Pression : 748^{mm}, 3. Température : 21°.

Azote pour 100.....	23,94
» calculé pour C ⁹ H ⁹ ON ³	24,00

Sa solubilité dans les alcalis est celle que laisse prévoir cette constitution monoatomique : la potasse en solution à 5 pour 100 en dissout un peu plus de trois fois son poids, comme le veut le calcul.

Action des acides. — En solution alcoolique, bouillie avec un demi-volume d'acide chlorhydrique à 15 pour 100 pendant 20 minutes, elle dépose, par élimination de l'alcool et addition d'eau, le poids correspondant de métacétamidophénylurée de Schiff et Ostrogowich⁽¹⁾ en aiguilles incolores fusibles à 225°.

III.

J'ai tenté de préparer une cyanamidobenzamide et un cyanamidobenzoate d'éthyle, en traitant par le bromure de cyanogène la métamidobenzamide et le métamidobenzoate d'éthyle, mais dans les deux cas je suis retombé

(¹) *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 383.

sur l'acide cyanamidobenzoïque de Traube⁽¹⁾, par suite d'une saponification du groupe amide ou éther, simultanée à la cyanuration. Cet acide fut identifié par l'analyse.

Analyse. — Matière : 0^g,1093. Volume d'azote : 16^{cm}³,9.

Pression : 754^{mm}. Température : 20°.

Azote pour 100.....	17,54
» calculé pour C ⁸ H ⁶ O ² N ² ...	17,28

(¹) *Ber.*, t. XV, p. 210.

DEUXIÈME PARTIE.

PROPRIÉTÉS NOUVELLES DES CYANAMIDES AROMATIQUES
MONOATOMIQUES.

Aux propriétés des cyanamides aromatiques mono-substituées qui ont été rappelées au début de ce travail ⁽¹⁾, il convient d'en ajouter quelques autres, qu'il m'a été donné de découvrir à l'occasion de ces recherches. Je réunis dans le présent Chapitre certaines d'entre elles, qui ne m'ont pas conduit à la préparation de corps nouveaux, et je réserve, pour en former une partie spéciale, l'étude de leur action sur les diazoïques, plus féconde à ce point de vue.

Les réactions dont je veux ici parler sont de celles qui sont dues au caractère non saturé du groupe nitrile dans les cyanamides.

Action de l'hydroxylamine. — Il faut rapprocher la façon dont elles se comportent à l'égard de l'hydroxylamine de leur action sur les amines et l'ammoniaque ⁽²⁾. Elles ne fournissent pas avec ce réactif de nouvelles classes de corps, mais elles subissent par son influence des modifications qui peuvent être utilisées de différentes manières. Ces modifications sont de deux sortes : la plus grande partie de la cyanamide est simplement transformée en urée monosubstituée, par adjonction d'eau, comme sous l'influence des acides



(¹) Voir p. 5.

(²) Voir p. 7.

mais, en même temps, une quantité appréciable en est toujours ramenée à l'état d'amine, par suite d'une hydratation plus prononcée,



Ainsi, 10^g de paratolylcyanamide ayant été dissous dans 250^{cm}³ d'alcool à 80 pour 100 et mis en contact avec 7^g de chlorhydrate d'hydroxylamine et autant de carbonate de soude, quantités qui correspondent à un petit excès d'hydroxylamine, il se déposa, après deux ou trois jours d'abandon à la température ordinaire, des cristaux de paratolylurée fusibles à 181°, dont la quantité augmenta encore quelque temps ⁽¹⁾; ce durant, se dégageaient de l'azote et de l'acide carbonique. De l'ammoniaque apparut dans la liqueur, pendant que l'hydroxylamine en disparaissait. Le dépôt semblant achevé, l'alcool fut évaporé, après une semaine environ. Le résidu était en grande partie de la paratolylurée; mais on en sépara, soit par un lavage au benzène, soit par épuisement à l'acide chlorhydrique faible, de la paratoluidine en petites quantités, à peu près 0^g,7, tandis que le poids de l'urée recueillie atteignait un total de 9^g.

L'amine libérée fut aisément identifiée par son point de fusion 45°, et celui de son dérivé acétylé 153°.

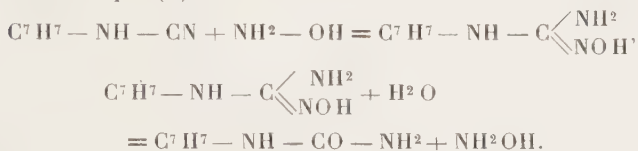
La production d'urée, dans ces conditions, est explicable si l'on admet qu'il se forme d'abord un homologue de l'oxyguanidine de Prætorius et Seidler ⁽²⁾, qui se dé-

(¹) *Analyse*. — Matière : 0^g,2513. Volume d'azote : 41^{cm}³,4. Pression : 752^{mm}. Température : 18°.

Azote pour 100.....	18,82
» calculé pour C ⁸ H ¹⁰ ON ²	18,66

(²) PRÆTORIUS et SEIDLER, *J. für prakt. Chem.*, 2^e série, t. XXI, p. 132. Depuis ces essais, Braun et Schwarz (*Ber.*, t. XXXVI, p. 3660) sont parvenus à obtenir des oxyguanidines substituées par action de l'hydroxylamine sur les cyanamides, mais seulement à partir des cyanamides disubstitués.

truirait ensuite par hydratation en régénérant de l'hydroxylamine; à son tour celle-ci se décomposerait. Parmi les produits habituels de sa destruction se trouvent l'azote et l'ammoniaque (1) :



La manière dont l'amine a pris naissance est moins compréhensible; elle semble due aussi à une réaction directe de l'hydroxylamine sur la cyanamide, car l'urée ne peut être attaquée dans les conditions de cette expérience et l'hydroxylamine est sans action sur elle; peut-être encore provient-elle d'un mode de décomposition spécial de l'oxyguanidine intermédiaire; mais, comme celle-ci n'a pu être isolée, il n'est pas possible de se prononcer actuellement sur la question.

Action de l'hydrazine. — C'est encore l'urée que fournit l'action des sels d'hydrazine, et probablement par un mécanisme tout comparable au précédent. La réaction paraît plus régulière dans ce cas, et l'on ne retrouve pas d'autre produit. Ainsi, pour la phénylcyanamide, on obtint les résultats suivants : 10^g en furent dissous dans l'alcool à 93° avec 5^g de chlorhydrate d'hydrazine, et bouillis pendant une heure ou une heure et demie au réfrigérant à reflux, puis l'alcool fut distillé aux trois quarts. En étendant d'eau le résidu, se déposent des cristaux très purs de phénylurée, fusibles à 147° sans autre recristallisation, et bien reconnaissables à tous leurs caractères (2).

(1) LOSSEN, *Zeitschrift für Chemie*, 2, t. I, p. 551.

(2) *Analyse.* — Matière : 0^g,241. Volume d'azote : 42^{cm}³,7. Pression : 751^{mm},9. Température : 21°.

Azote pour 100.....	19,92
» calculé pour C ⁷ H ⁸ ON ²	20,32

Le rendement est presque quantitatif et atteint ici 9^g,5 ; on en retrouve encore quelque peu en évaporant l'alcool subsistant dans l'eau mère. L'hydrazine n'a pas été dosée dans ce liquide, mais elle s'y reconnaît encore en grande abondance.

Action de l'eau oxygénée. — J'ai reconnu encore que dans les cyanamides, comme dans les nitriles qu'a étudiés Radzizewsky (1) à ce point de vue, l'eau oxygénée aussi peut introduire les éléments d'une molécule d'eau et conduire à l'urée, tout en dégageant son oxygène atomique :



Cette réaction n'est pas aussi rapide que sur les nitriles vrais, et l'on ne peut l'accélérer par l'action de la chaleur, même modérée, car l'élévation de la température favorise ici des transformations secondaires, qui masquent en partie la réaction principale et la rendent moins nette ; elles sont décelées par un brunissement de la masse et l'odeur des carbylamines.

Ainsi, 10^g de métaxylylcyanamide dissous dans 150^{cm}3 de potasse caustique à 5 pour 100, puis additionnés de 125^{cm}3 d'eau oxygénée à 12 volumes, se troublent après quelques minutes, tandis que d'abondantes bulles d'oxygène s'en dégagent. Le dépôt augmente et se poursuit plusieurs jours, si l'on prend soin de rajouter de l'eau oxygénée au fur et à mesure qu'elle disparaît de la solution ; l'alcalinité de celle-ci en active la décomposition et oblige à la renouveler assez souvent.

En une semaine, on peut recueillir 5^g à 6^g du composé formé ; la quantité en croît encore par la suite, mais avec plus de lenteur, la dilution des réactifs étant accrue. Si l'on interrompt cette action avant la transformation

(1) BR. RADZIZEWSKY, *Ber.*, t. XVIII, p. 355.

totale, on reconnaît, en acidulant la liqueur, qu'elle contient encore la cyanamide non transformée.

Le produit isolé, recristallisé dans l'alcool, fond à 207° , est soluble dans l'alcool, un peu dans l'éther et insoluble dans l'eau; il présente les autres caractères, ainsi que la composition de la métaxylylurée de Walther et Wlodekowsky (¹).

Cette réaction est moins rapide encore pour les cyanamides plus simples; pour la phénylcyanamide, on ne s'aperçoit de la formation de phénylurée qu'après plusieurs heures de contact; au contraire, les cyanamides plus compliquées semblent plus actives à ce point de vue, et la pseudocumidylcyanamide, la méτανitrophénylcyanamide et même la benzénazophénylcyanamide décrite plus bas s'hydratent par l'eau oxygénée en un temps sensiblement plus court que la métaxylylcyanamide.

Action des composés diazoïques. — L'aptitude des cyanamides à entrer en copulation avec les diazoïques a déjà été mentionnée au début de ces lignes; dès les préliminaires de mon travail, je m'étais proposé d'insister plus particulièrement sur l'étude de cette réaction, et c'est dans le but de la généraliser que furent isolés les corps décrits dans les Chapitres précédents. Les suivants sont consacrés à l'examen de la réaction elle-même et de ses produits. En raison de l'importance des résultats acquis dans cette part de mes recherches, il m'a semblé nécessaire de les réunir sous un titre spécial qui formera la troisième Partie de ce Mémoire.

(¹) *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. LIX, p. 276.

Analyse. — Matière : 08,231. Volume d'azote : 33cm³, 75. Pression : 755mm, 8. Température : 14°.

Azote pour 100.....	17,09
» calculé pour C ⁹ H ¹² ON ²	17,07

TROISIÈME PARTIE.

ACTION DES COMPOSÉS DIAZOÏQUES SUR LES CYANAMIDES
AROMATIQUES.

INTRODUCTION.

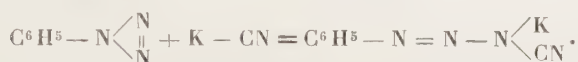
Possédant un nombre assez important de cyanamides variées, et leur connaissant quelques propriétés nouvelles commodes pour les caractériser, je pus aborder utilement le problème primitif que je m'étais posé : rechercher si une action chimique est possible entre ces cyanamides et les composés diazoïques, préciser dans quelles conditions, et en décrire les produits.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES. — Il parut tout d'abord que, pour amener à réagir ensemble ces substances, un mode opératoire s'imposait manifestement, celui par lequel on parvient, d'une façon très générale, à copuler les diazoïques aux corps électro-négatifs faibles, phénols simples ou substitués, carbures nitrés gras, éthers maloniques ⁽¹⁾, cyanacétiques, etc.; il fallait, semblait-il, dissoudre les cyanamides dans un alcali, de manière à en former un sel soluble, et y mélanger ensuite le sel du diazonium à basse température. Ce point de vue se trouva confirmé par le fait; l'emploi de la cyanamide sous la forme de sel est indispensable, et, si les cyanamides de la série grasse ne se prêtent pas à l'expérience, comme on le verra, cela s'observe nettement avec les cyanamides aromatiques. Le sel diazonium neutre n'a aucune action sur la solution aqueuse des cyanamides libres; mais il entre au contraire

(¹) Pour ceux-ci, dans quelques cas, on préfère opérer en liqueur acétique (FAVREL, *Bull.*, t. XXVII, p. 193 et 200).

en réaction avec elles, et complètement dès qu'on ajoute au mélange la quantité d'alcali suffisante pour les saturer ⁽¹⁾.

L'essai fut d'abord tenté sur la cyanamide ordinaire et sur les cyanamides monosubstituées aliphatiques. Il eût dû conduire avec la première à la production du corps que Wolff et Lindenhayn ⁽²⁾ ont obtenu, peu après le début de mes recherches ⁽³⁾, comme résultat de la soudure des cyanures alcalins à la benzénazoimide



Mais, en mêlant une solution neutre de chlorure de diazobenzol et une de cyanamide contenant une molécule de potasse, le seul résultat, même après plusieurs heures, fut un dépôt lent et rare de paraoxyzobenzol, reconnaissable à son point de fusion de 150°-152°, à sa solubilité dans l'alcool et les alcalis, en brun rouge, à la forme prismatique de ses cristaux; un dégagement d'azote, une odeur de phénol accompagnaient son apparition, signalant comme elle la décomposition du diazoïque; ce dernier, par conséquent, n'avait pas été combiné. Sa présence, au reste, est facile à montrer dans le liquide longtemps après le mélange, en le versant dans la solution alcaline d'une cyanamide aromatique qui précipite aussitôt; et l'on peut se convaincre, d'autre part, que la cyanamide aussi subsiste intacte, en la séparant sous la forme de son sel d'argent, jaune, insoluble dans l'ammoniaque.

Par une digestion prolongée de ce même sel d'argent de la cyanamide au sein de la dissolution du chlorure de

⁽¹⁾ L'hydrate de diazobenzol libre réagit cependant sur la cyanamide libre, mais avec lenteur. Le produit est le même que dans l'action du chlorure diazoïque sur la cyanamide sodée.

⁽²⁾ WOLFF et LINDENHAYN, *Ber.*, t. XXXVII, p. 2374.

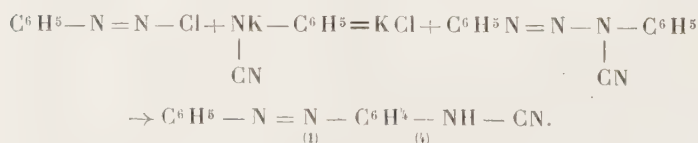
⁽³⁾ PIERRON, *Bull.*, t. XXVII, p. 785.

diazobenzol, on ne parvient pas davantage à provoquer leur union.

Même insuccès avec la méthyl-, l'éthylecyanamides et même la benzylocyanamide, dans des conditions semblables.

Au contraire, si, laissant les alcoylcyanamides, ce sont des arylecyanamides qu'on met en œuvre, leur union aux diazoïques devient très facile; même ce paraît être là une propriété générale des cyanamides aromatiques vraies, c'est-à-dire dont le groupe fonctionnel est relié directement à un noyau, mais sous cette condition pourtant, que leur caractère acide soit relativement faible; lorsqu'il s'accroît, la faculté de fixer les résidus diazoïques disparaît.

MÉCANISME DE LA RÉACTION. — Les cyanamides, dans ce mode d'action, semblent participer à la fois des phénols et des amines aromatiques. Si, comme pour les premiers, la présence d'alcali est utile à la copulation, la combinaison formée d'abord paraît être, comme avec les secondes, un corps diazoïque, un diazocyanamidé, qui se transpose rapidement ensuite en un paramidoazoïque cyané; le résidu diazoïque s'est fixé en premier lieu sur l'azote voisin du groupement nitrile; puis il s'est porté sur le noyau, en para généralement, comme dans la transformation des diazoamidés en azoamidés, mais avec beaucoup plus de vivacité, si bien qu'on ne peut parvenir à isoler que le dernier terme de la réaction



Cette interprétation du phénomène rend compte d'observations qui établissent avec grande probabilité l'existence de ce diazoamidé cyané intermédiaire, quoique tous

les composés nouveaux recueillis soient sans conteste des azocyanamidés, ou en dérivent directement.

Ainsi, au moment même du mélange des solutions, il se précipite un corps qui n'a pas l'apparence de celui qu'on retire finalement de la réaction; il est généralement d'une teinte plus claire, qui se perçoit aisément sur les premières portions, et se fonce par la suite.

La copulation s'accompagne presque toujours, même faite à une température inférieure à 0°, d'un dégagement d'azote parfois peu abondant, mais toujours appréciable, indice de la décomposition d'un corps instable probablement de structure diazoïque; ce n'est cependant pas le diazoïque employé, car celui-ci subsisterait dans un milieu aussi refroidi, et ce ne peut être davantage le paraazocyanamidé recueilli finalement, composé de stabilité complète. Les autres produits fixes de cette destruction rendent la purification et la cristallisation de ce dernier bien souvent pénibles, sans qu'on ait pu réussir à les caractériser nettement.

Enfin, mieux encore, si l'isomérisation du diazocyanamidé supposé se trouve entravée, comme cela doit avoir lieu lorsque la position para est déjà occupée dans la cyanamide, celle-ci ⁽¹⁾ se comporte à l'égard du diazoïque tout différemment des autres; on constate bien, lorsque sa nature peu électro-négative permet la copulation, la formation d'un nouveau produit; mais, à peine entrevu, il se détruit entièrement en perdant tout l'azote provenant du diazoïque, et ce n'est que par l'examen des résidus de la décomposition qu'on peut acquérir une idée de sa constitution. Cette instabilité, la forme même de cette désagrégation rappellent de très près ce qu'on observe chez les composés diazoïques ou diazoamidés.

Si, par exemple, on dissout 13^g,5 de paratolylcya-

(¹) Excepté la β -naphtylcyanamide.

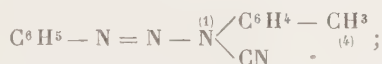
mide dans 5^g,7 de potasse diluée, et qu'en les maintenant à la température de la glace, on y verse une solution de 14^g,3 du chlorure de diazobenzène bien neutre ⁽¹⁾ à cette même température, il se précipite aussitôt une substance solide jaune brun d'apparence pulvérulente; mais, dès sa formation, elle dégage de l'azote et se rassemble en grumeaux pâteux noirs ou bruns très foncés, qui peu à peu durcissent en une masse compacte poreuse, friable, brun noir. Parfois, et même à 0°, de petites explosions se produisent dans la matière en voie de destruction. Pour éviter qu'en examinant le résultat de cette réaction il ne restât, mélangées aux produits, des quantités appréciables de quelque un des réactifs, on séparait des eaux mères, soit par filtration sur un entonnoir refroidi, soit à l'aide de baguettes de verre, le précipité dès qu'il était obtenu, et après un lavage sommaire on l'abandonnait, jusqu'à ce que le dégagement gazeux eût cessé, dans l'eau distillée glacée. Celle-ci contenait alors de faibles quantités, 1^g,1, de paratolylcyanamide et un peu plus, 2^g,6, de paratolylurée, qu'on isolait par évaporation du liquide dans le vide et séparait l'une de l'autre par un lavage aux alcalis où se dissout la première seule.

La partie solide était de son côté traitée par une lessive alcaline et la colorait en rouge en laissant un reste insoluble; acidulée par l'acide chlorhydrique dilué, la liqueur déposait un corps jaune rouge, cristallisant en prismes dans l'alcool et fondant à 152° : du paraoxyazobenzol, dont le poids atteignait 2^g,6; dans les eaux mères de cette précipitation se retrouvait par une évaporation prudente encore 1^g,6 de paratolylcyanamide. Un peu de phénol s'y trahissait par son odeur.

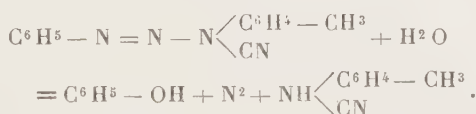
(1) Comme on le sait, on obtient aisément ces solutions neutres si l'on a soin d'employer un excès d'acide et de nitrite dans la diazotation et qu'on sature ensuite exactement l'acidité libre.

Le résidu laissé par l'alcali était partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'alcool; il contenait de l'azote, mais on ne put en retirer aucun produit défini par ces dissolvants; ceux-ci laissent finalement une masse charbonneuse noire assez considérable, à peu près insoluble, de 12^g à 14^g.

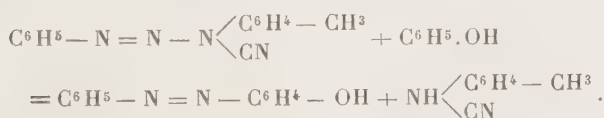
Très vraisemblablement, le corps instable précipité lors du mélange des réactifs est la benzènediazoparatolylcyanamide



en se décomposant au contact de l'eau, elle donnerait en tant que diazoïque (1) ou diazoamidé (2) de l'azote, du phénol et de la tolylcyanamide



Le phénol libéré réagirait à cette température sur la diazocyanamide comme il réagit à chaud sur les diazoamidés (3), et en séparerait encore de la paratolylcyanamide, tout en formant du paraoxyazobenzol



Enfin, la cyanamide, issue de l'une ou l'autre de ces

(1) GRIESS, *Liebig's Ann.*, t. CXXXVII, p. 67; MULLER et HAUSER, *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 549, 669, 760 et 1438; *Bull.*, t. IX, p. 353; HIRSCH, *Ber.*, t. XXIV, p. 325.

(2) Les diazoamidés se décomposent ainsi en liqueur acide (MELDOLA et STREATFIELD, *Chem. Society*, t. LI, p. 434, et t. LV, p. 412).

(3) HEUMANN et OËCONOMIDES, *Ber.*, t. XX, p. 372 et 904.

réactions, s'hydraterait pour une part en paratolylurée



De la sorte s'expliquerait, par l'hypothèse d'un diazocyanamidé, l'apparition des divers corps définis trouvés parmi les produits ultimes de cette copulation.

La métaxylylcyanamide, la pseudocumidylylcyanamide où la position 4 par rapport à l'azote fonctionnel est occupée par un groupe méthyle, et la paraéthoxyphénylcyanamide présentent des réactions semblables. Quant à la β -naphtylcyanamide, son action sur les diazoïques paraît se rapprocher de celle que possèdent les naphthols lorsque la position 4 n'y est pas libre; elle les fixe, dans une position voisine du résidu cyanamique, mais en subissant une condensation interne qui change la nature du produit.

Quand, au contraire, la position para de la cyanamide se trouve sans substitution et que, par suite, l'isomérisation du diazoamidé est possible, sa décomposition est peu sensible et le résultat final de la copulation est, avec de bons rendements, le paracyanamidoazoïque correspondant ou un dérivé voisin.

PRÉPARATION DES PARACYANAMIDOAZOÏQUES. — Pour obtenir ces corps, comme du reste dans les essais déjà relatés sur les paracyanamides, le diazoïque nécessaire est préparé suivant les prescriptions classiques de V. Meyer et Ambühl ⁽¹⁾ sur lesquelles il est superflu de revenir. Je me contente d'apporter mon attention à ce que la solution en soit bien neutre au moment de son emploi, de façon qu'il n'y ait pas de précipitation de la cyanamide du fait de l'acidité de ce réactif.

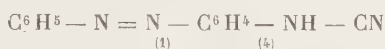
D'autre part, la cyanamide est dissoute dans la quantité calculée de potasse caustique étendue. Dans la solution limpide, filtrée au besoin, l'excès d'alcali est éventuelle-

(¹) V. MEYER et AMBÜHL, *Ber.*, t. VIII, p. 1073.

ment supprimé par quelques gouttes d'acide dilué. Enfin cette solution est refroidie vers 0° par addition de glace.

Lorsqu'on verse peu à peu le diazoïque dans cette liqueur, on voit se précipiter aussitôt une matière pulvérulente, peu colorée d'abord, qui se fonce ensuite comme il a été dit. Le liquide émet un peu de mousse provoquée par un dégagement d'azote; celui-ci, mesuré, n'excède jamais quelques centimètres cubes et paraît moins abondant à la fin de la réaction qu'au début.

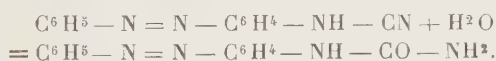
CONSTITUTION. — La substance solide ainsi formée est un composé azoparacyanamidé monoatomique; la démonstration en a été faite pour le plus simple de ces corps, la benzénazoparaphénylcyanamide



engendrée par le diazobenzol et la phénylcyanamide. Pour ses homologues ou dérivés, je me suis borné à reproduire seulement quelques-uns des essais les plus probants de cette démonstration.

Tout d'abord, sa nature de cyanamide monosubstituée ou primaire est manifestée par sa capacité de saturation pour les bases; c'est celle d'un acide monoatomique. Dans les sels on peut facilement, comme chez les autres cyanamides, remplacer le métal par un radical acide tel que le benzoyle ou l'acétyle.

A part la formation de sels, les alcalis n'ont pas d'action sur elle. Par contre, sous l'influence des acides, elle s'hydrate sans subir de perte d'azote et se transforme en une azourée par fixation d'eau sur le groupement nitrile



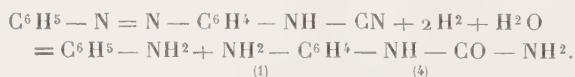
L'eau oxygénée agit de même.

Enfin, si elle est relativement stable à la chaleur et si, portée vers 100° pendant quelques instants, elle ne se

modifie pas, au-dessus de cette température elle paraît se polymériser et, pour en obtenir nettement le point de fusion, il faut opérer rapidement.

Toutes ces propriétés supposent une fonction cyanamique primaire. Pour que celle-ci puisse exister dans une molécule créée par copulation entre un diazoïque et une cyanamide monoatomique, il faut que la combinaison formée soit azoïque et non pas diazoïque. Déjà sa stabilité en présence des acides, qui l'hydratent sans la décomposer, est une preuve de cette constitution. Son pouvoir tinctorial en est une aussi. Un composé contenant à la fois un chromophore comme le résidu azoïque et un auxochrome salifiable, le groupe cyanamique, doit être colorant et, en réalité, ce corps teint les fibres textiles.

Enfin c'est bien en azoïque que la nouvelle substance se comporte à l'égard des réducteurs; par fixation d'hydrogène elle se rompt en deux amines : aniline et paramidophénylcyanamide; on retrouve celle-ci sous la forme de paramidophénylurée, par suite de l'acidité du milieu, qui hydrate le groupe nitrile. Cette scission nous enseigne en outre la position respective des deux groupes subsistants, azoïque et cyanamique; ils sont placés en para :



Même indication découle d'ailleurs de la remarque qu'il n'est pas possible d'obtenir des corps analogues à partir des cyanamides parasubstituées.

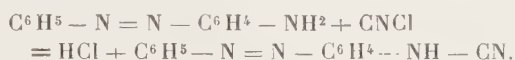
De ces considérations on peut conclure dès maintenant que le produit issu de la phénylcyanamide et du diazobenzol est la benzénazoparaphénylcyanamide ou cyanamide du paramidoazobenzène.

C'est ce que confirme avec une grande netteté l'action de l'hydroxylamine. J'ai signalé ⁽¹⁾ que cette base, agis-

(¹) Voir p. 71.

sant sur les cyanamides aromatiques, les modifie à la fois en deux sens différents : pour la plus grande partie, elle les hydrate en urée ; mais, en même temps, pour une portion moins considérable, elle régénère l'amine dont la cyanamide a été déduite. Or, si l'on fait digérer cette benzénazoparaphénylcyanamide avec de l'hydroxylamine, on découvre dans le produit final des quantités notables d'amidoazobenzène à côté de son urée. Ainsi l'amidoazobenzène et le composé étudié présentent bien les rapports d'amine à cyanamide.

Comme corollaire de cette relation, il restait à passer par synthèse de l'un à l'autre. On y parvient très simplement en soumettant le premier à l'action du chlorure ou du bromure de cyanogène :



L'identité du corps obtenu alors avec celui que fournit la copulation ressort de la similitude exacte de leurs propriétés.

Les Chapitres suivants contiennent le détail de ces diverses opérations et la description des azocyanamides ou de leurs dérivés.

CHAPITRE I.

Action du diazobenzol sur les cyanamides aromatiques simples.

A part une anomalie offerte par la β -naphtylcyanamide, toutes les cyanamides aromatiques simples qui ne sont point parasubstituées se comportent à l'égard du diazobenzol de la manière qui vient d'être précisée et donnent naissance, par une réaction des plus claires, à des azoparacyanamides.

BENZÉNAZOPHÉNYLCYANAMIDE. — *Preparations.* —

I. — Pour obtenir ce corps, j'ai opéré sur 12^g,5 de phénylcyanamide hydratée dissous dans 5^g,6 de potasse diluée à 500^{cm}³; j'y ai versé, à 0°, 14^g de chlorure de diazobenzol bien neutre. Il apparut aussitôt un précipité de couleur jaune ou chamois, dont la teinte brunit ensuite; en même temps, surtout au début, se perçoit un léger dégagement d'azote.

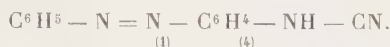
Après un repos de 1 heure environ, le précipité a été essoré, puis redissous dans un petit excès de potasse qu'il colorait en brun rouge foncé. Cette solution saline, agitée avec un peu de benzène ou de noir animal pour en éliminer quelques matières visqueuses, a été ensuite reprécipitée par l'acide chlorhydrique dilué; comme on l'a fait pour la plupart des cyanamides elles-mêmes, il est bon parfois d'en séparer les premières portions un peu goudronneuses. Souvent deux ou trois de ces dissolutions dans les alcalis et de ces reprécipitations sont nécessaires. Le produit a été enfin cristallisé dans environ dix à douze fois son poids d'alcool bouillant.

On a recueilli ainsi 18^g à 20^g d'un corps jaune cuivré en aiguilles aplaties ou lamelles allongées. La teinte des cristaux est plus rouge que celle de la matière précipitée amorphe, qui est jaune; ils fondent à 163°.

II. — Leur synthèse peut être réalisée, mais avec de moins bons rendements, à partir de l'amidoazobenzène. On dissout 10^g de paramidoazobenzène dans 150^{cm}³ d'alcool et y introduit à froid 3^g,25 de chlorure de cyanogène ou l'équivalent de bromure. Après 24 heures, l'odeur de celui-ci étant en grande partie disparue, le liquide est additionné de potasse en excès et l'alcool séparé. Il cristallise du paramidoazobenzène non modifié, 6^g à 7^g; mais l'alcali qui le baigne reste coloré fortement en rouge brun et, saturé par l'acide acétique, il dépose 2^g ou 3^g d'une substance jaune, cristallisant dans l'alcool en aiguilles

cuivrées, fondant à 163° comme celle qu'a livrée la copulation et donnant les mêmes produits d'hydratation et de benzoylation.

Dans l'un et l'autre cas, c'est la benzénazoparaphénylcyanamide



Analyse. — *a.* Matière : 0^g, 2249. Volume d'azote : 49^{cm}³, 8.
Pression : 742^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100.....	25,35
» calculé pour C ¹³ H ¹⁰ N ⁴	25,25

b. Matière : 0^g, 2644. Acide carbonique : 0^g, 6767. Eau : 0^g, 1045.

Carbone pour 100.....	70,11
Hydrogène »	4,39
Carbone » calculé pour C ¹³ H ¹⁰ N ⁴ ..	70,27
Hydrogène » ..	4,50

Propriétés. — Peu soluble dans le benzène et le chloroforme à froid, mais sensiblement à chaud, moyennement dans l'éther, elle l'est beaucoup plus dans l'alcool et l'acétone; elle se trouve à peu près insoluble dans l'eau qu'elle colore cependant en jaune.

Elle se dissout facilement dans les alcalis en des liqueurs rouge brun; pour en mettre 5^g, 5 en solution, il faut employer 140^{cm}³ de potasse caustique à 1 pour 100, ce qui correspond à 1 molécule de base pour 1 molécule de la cyanamide. Sa solution ammoniacale exposée à l'air l'abandonne peu à peu en poudre cristalline.

C'est de cette solution ammoniacale, étendue au demi-millième, que je me suis servi pour des essais de teinture ou encore d'une solution aqueuse de l'azocyanamide, additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque; j'y ai plongé à chaud, pendant 15 minutes, de petites flottes de soie décreusée, de laine et de coton mordancé au tannin. Toutes se sont teintées en jaune. La nuance est peu bril-

lante, peu foncée et ne présente certainement aucun intérêt pratique.

Ces dissolutions salines peuvent être maintenues longtemps à température assez élevée, même mêlées d'un excès d'alcali, comme de potasse à 30 pour 100, sans marquer de changement; après 30 minutes d'ébullition avec cette dernière, j'ai pu reprécipiter un échantillon de benzénazophénylcyanamide qui, simplement recristallisé dans l'alcool, se retrouvait tout entier en lamelles fusibles à 163°.

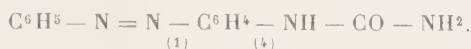
Action des acides. — Elle n'est pas soluble dans les acides étendus; elle l'est dans les acides concentrés; l'acide chlorhydrique donne avec elle une liqueur rouge violacée qui la reprécipite par l'eau. Si l'on diffère cette précipitation, elle donne un nouveau corps, qu'on obtient aussi quand on fait bouillir l'azocyanamide avec les acides étendus, ou même lorsqu'on la maintient longtemps à froid à leur contact.

Ainsi, 5^g dissous dans 100^g d'alcool mêlés de 30^g d'acide chlorhydrique concentré, abandonnés 60 heures à la température du laboratoire, laissent un résidu solide violacé, lorsque l'alcool est évaporé ensuite au bain-marie; additionné d'eau et lavé jusqu'à neutralité, sa teinte vire en jaune; il atteint 5^g environ; le produit cristallise assez facilement dans l'alcool en aiguilles plates, jaunes, à bel aspect mordoré, fusibles à 231°.

Il est peu soluble dans le benzène et le chloroforme, un peu davantage dans l'éther. Il ne l'est pas dans les alcalis dilués ni concentrés, et il résiste à leur action même à température assez élevée; une ébullition prolongée 30 minutes dans de la potasse au cinquième, par exemple, ne lui fait pas subir de transformation. Les acides étendus ne le dissolvent pas non plus; mais les acides concentrés, comme l'acide chlorhydrique du commerce, forment avec lui des solutions d'un rouge cramoisi in-

tense qui se détruisent lorsqu'on les dilue. Cette solution chlorhydrique évaporée laisse des aiguilles violet foncé retenant encore de l'acide et formées probablement d'un chlorhydrate; mais quelques lavages à l'eau le dissocient et la base de ce sel reste seule.

Par sa composition et d'après ces propriétés, ce doit être la *benzènazoparaphénylturée*



Analyse. — Matière : 0^g,2028. Volume d'azote : 41^{cm}³,1.

Pression : 743^{mm}. Température : 14^o,5.

Azote pour 100..... 23,19

» calculé pour C¹³H¹²ON⁴..... 23,17

Action de l'eau oxygénée. — Un second moyen de déterminer cette hydratation en azourée consiste à dissoudre dans un excès de potasse à 5 pour 100 l'azocyanamide et d'ajouter peu à peu de l'eau oxygénée, suivant le mode opératoire exposé plus haut (1). Presque de suite se séparent des cristaux jaunes; après 2 ou 3 jours, la teinte de la solution est visiblement atténuée et le dépôt représente les trois quarts de la cyanamide; il continue à augmenter plus lentement quelque temps encore; cristallisé dans l'alcool, il fond à 231^o; c'est le corps précédent.

Action de l'hydroxylamine. — La même transformation s'opère encore sous l'influence de l'hydroxylamine. On procède à peu près comme dans une expérience relatée déjà (2), en dissolvant dans 100^{cm}³ d'alcool 4^g,8 du produit, en y ajoutant d'abord 1^g,2 de potasse concentrée, puis, par petites portions, 1^g,6 de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous; le tout est abandonné à la température du laboratoire pendant 3 jours; on obtient, après évaporation de l'alcool sous pression réduite, un résidu

(1) Page 74.

(2) Page 71.

brun; repris au benzène, il lui cède environ 0^g,6 d'un corps jaune cristallisé en aiguilles, plus soluble dans l'alcool que dans le benzène et le chloroforme, un peu soluble aussi dans l'éther, insoluble dans l'eau et fusible à 126°; par l'acide chlorhydrique, il donne un chlorhydrate en petites aiguilles violettes et, par le chlorure mercurique, les faisceaux d'aiguilles jaunes (1) caractéristiques de l'amidoazobenzène. Le reste, beaucoup plus abondant, atteint 4^g environ; c'est de la benzénazoparaphénylurée qui vient d'être décrite; elle constitue le principal produit de la réaction.

Action des réducteurs. — Pour juger de l'effet des réducteurs, une solution alcoolique bouillante de 5^g fut mêlée avec 24^g de chlorure stanneux dissous dans 30^{cm}³ d'acide chlorhydrique concentré; elle fut décolorée assez rapidement. L'alcool étant distillé, puis l'étain précipité par un courant d'hydrogène sulfuré, le résidu aqueux fut traité par la potasse caustique concentrée. Aussitôt des gouttes huileuses à odeur d'aniline se séparent; c'est de l'aniline, en effet, qui est identifiée, après entraînement à la vapeur d'eau, par sa conversion au moyen de l'anhydride acétique en acétanilide fusible à 112°; le poids de ce produit atteint 2^g,2. La solution alcaline, évaporée lentement au bain-marie presque à sec, est épuisée au benzène, et celui-ci abandonne à l'évaporation 2^g,5 à 2^g,6 de tablettes incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool, peu dans l'éther et la benzine, qui sont la paramidophénylurée de Schiff et Ostrogowich (2), car elles fondent à 129° et, mises en solution dans l'eau, donnent par le bromure de cyanogène de la paracyanamidophénylurée en aiguilles violacées fusibles vers 255° (3).

(1) HANTSCH et PERKIN, *Ber.*, t. XXX, p. 1415.

(2) SCHIFF et OSTROGOWICH, *Liebig's Ann.*, t. CCXCIII, p. 275.

(3) Page 65.

Action du chlorure de benzoyle. — Pour former le dérivé benzoylé de l'azocyanamide, je fais agir le chlorure de benzoyle sur son sel de potassium sec, comme pour les cyanamides nitrées. J'en dissous, pour cela, 4^g,5 dans 1 molécule de potasse, soit 1^g,2, étendue à 10 pour 100; j'évapore ensuite à sec sous pression réduite et le dépôt, rouge vif, bien pulvérisé, est mis en suspension dans du benzène sec contenant 1 molécule de chlorure de benzoyle ou 2^g,9. Le tout est mis à l'ébullition jusqu'à disparition de ce réactif, puis je laisse évaporer le benzène. Je lave le résidu par les alcalis faibles, où il est insoluble, et je recueille 5^g,5 à 6^g d'une matière qui cristallise de l'alcool bouillant en petits prismes rouge orangé transparents, courts et durs, fusibles à 191°, dont la composition est celle de la *benzénazoparaphénylbenzoylcyanamide*



Analyse. — Matière : 0^g,2024. Volume d'azote : 30^{cm}³.

Pression : 745^{mm}. Température : 12°.

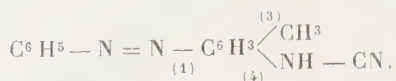
Azote pour 100	17,26
» calculé pour C ²⁰ H ¹⁴ ON ⁴	17,18

Par un traitement semblable au chlorure d'acétyle, on arrive de même à un dérivé acétylé.

Les homologues de la benzénazoparaphénylcyanamide présentent avec elle les analogies les plus complètes d'aspect et de propriétés.

BENZÉNAZOORTHOTOLYLCYANAMIDE. — L'orthotolylcyanamide, traitée par le chlorure de diazobenzène dans les conditions déjà dites, donne la benzénazoorthotolylcyanamide 1-4, en aiguilles aplaties se feutrant en paillettes jaunes fusibles à 159°. On les obtient assez pures par cristallisation dans l'alcool bouillant. L'apparence, les caractères physiques et chimiques en rappellent ceux de

la benzénazophénylcyanamide. Sa formule est



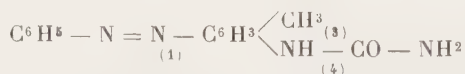
Analyse. — Matière : 0^g,1748. Volume d'azote : 35^{cm}³,8
Pression : 733^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100.....	23,27
» calculé pour C ¹⁴ H ¹² N ⁴	23,72

Ce corps est reproduit en soumettant, suivant la méthode générale, la benzénazoortholuidine de Mehner (1) en solution alcoolique à l'action du bromure de cyanogène à froid, avec ou sans addition de bicarbonate de soude.

Cette synthèse établit la constitution du produit et la disposition relative des substitutions diverses que porte le noyau tolylé.

Son *urée*, préparée par ébullition de sa dissolution alcoolique avec l'acide chlorhydrique, est en aiguilles aplaties, mordorées, brillantes, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther, fusibles à 207°. Ce serait



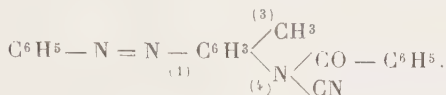
Analyse. — Matière : 0^g,1694. Volume d'azote : 32^{cm}³,5.
Pression : 751^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100.....	21,87
» calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ ON ⁴	22,05

Enfin, le *dérivé benzoylé*, en beaux prismes orangés, courts et durs, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène et le chloroforme, assez dans l'alcool, fond

(1) MEHNER, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. LXV, p. 401.

à 141°. Sa composition correspond à la formule



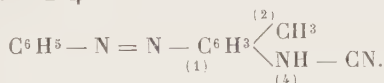
Analyse. — Matière : 0,2068. Volume d'azote : 31^{cm}³.

Pression : 751^{mm}. Température : 25°.

Azote pour 100..... 16,51

» calculé pour C²¹H¹⁶ON⁴..... 16,47

BENZÈNAZOMÉTATOLYLCYANAMIDE. — L'azoïque que fournit la métatolylcyanamide avec le diazobenzène est en aiguilles jaune clair, souples, qui, cristallisées dans l'alcool coupé de 2 volumes d'eau à l'ébullition, fondent à 118°-119° par un chauffage lent; au contraire, elles fondent déjà à 105° si on les porte brusquement à cette température. Elles se dissolvent dans les alcalis en rouge plus clair que les azocyanamides précédentes; comme celles-ci, le benzène et l'éther les dissolvent peu, l'alcool très facilement, l'eau à peine. C'est la benzènazométatolylcyanamide 1-2-4



Analyse. — Matière : 0^g,1048. Volume d'azote : 21^{cm}³, 5.

Pression : 746^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100..... 23,36

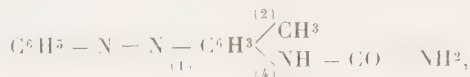
» calculé pour C¹⁴H¹²N⁴..... 23,72

La tendance à la polymérisation y est très marquée, et, après une exposition un peu prolongée à la température de 100°, le point de fusion se relève à 152°, sans doute par formation d'une mélamine qui n'a pas été étudiée de plus près.

La benzènazométatolylcyanamide, comme son isomère ortho, a été reproduite en cyanant directement et par le

même procédé la benzènazométatoluidine de Menher ⁽¹⁾.

L'urée

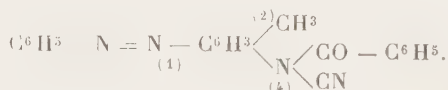


préparée comme l'urée orthotylée, est en petites aiguilles souples, sans éclat, de teinte jaune rougeâtre, insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène, le chloroforme et l'éther, assez dans l'alcool où on les fait cristalliser. Elle fond à 186°.

Analyse. — Matière : 0^g, 1054. Volume d'azote : 20^{cm}³, 8.
Pression : 745^{mm}. Température : 21°.

Azote pour 100.....	22,01
» calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ ON ⁴	22,05

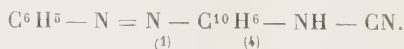
Un *dérivé benzoyle* existe aussi, en grandes aiguilles flexibles d'une belle couleur orangée, solubles dans l'alcool, peu dans le benzène et l'éther. Son point de fusion est de 134°. Il possède la formule



Analyse. — Matière : 0^g, 1861. Volume d'azote : 27^{cm}³, 8.
Pression : 750^{mm}, 4. Température : 24°, 5.

Azote pour 100.....	16,49
» calculé pour C ²¹ H ¹⁶ ON ⁴	16,47

BENZÉNAZO- α -NAPHTHYLCYANAMIDE. — Il est possible d'obtenir également des dérivés analogues de l' α -naphtylcyanamide; versé dans la solution potassique de cette dernière, le chlorure de diazobenzol en précipite la benzènazoz- α -naphtylcyanamide



⁽¹⁾ Loc. cit.

Cette azocyanamide n'a pu être obtenue cristallisée; lorsqu'elle se dépose au moment de sa formation, ou dans la saturation de ses solutions alcalines par les acides, elle a l'aspect d'une masse gélatineuse qui, en séchant, devient une poudre amorphe rouge violacé presque noir, à reflets verts. Insoluble dans l'eau, elle est un peu soluble dans le chloroforme, le benzène et l'éther, et assez abondamment dans l'alcool et l'acétone; mais elle se dépose de ces solutions sans revêtir la forme cristalline.

Dans sa dessiccation, elle retient énergiquement de l'eau. Séchée par exemple dans l'exsiccateur à vide au-dessus de l'acide sulfurique, elle conserve environ 12 pour 100 de son poids d'eau, qu'elle ne perd qu'à l'étuve vers 80° ou 90°. Elle fond en se décomposant autour de 176°-180°.

Comme les précédentes, elle a pu être obtenue encore par cyanuration, à partir de l'azoamidé 1-4 correspondant, de Bamberger et Schieffelin (1), ce qui établit sa constitution.

Analyse. — Matière : 05,4723. Volume d'azote : 76^{cm³}, 5.

Pression : 747^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100..... 19,92

» calculé pour C¹⁷H¹²N⁴. 20,58

Elle fournit une *urée*,



par les moyens d'hydratation habituels, par exemple sous l'action de l'acide chlorhydrique à chaud en solution alcoolique; ce sont de petites aiguilles rouge orangé, souples, solubles dans l'alcool dont elles cristallisent aisément, solubles aussi dans l'acétone, peu dans le benzène et insolubles dans l'eau. On l'obtient en cristaux plus nets

(1) BAMBERGER et SCHIEFFELIN, *Ber.*, t. XXII, p. 368.

encore de la pyridine, où elle est fort soluble; elle retient alors de la pyridine de cristallisation, qu'elle perd très lentement à température ordinaire en changeant un peu d'aspect. Elle fond à 253° par échauffement brusque. Pour l'analyse on a dû la dessécher à 100° , jusqu'à poids constant.

Analyse. — Matière : 08,1675. Volume d'azote : 28^{cm^3} , 5.

Pression : 744^{mm} . Température : 19° .

Azote pour 100. 19,10

» calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{ON}^3$. 19,31

BENZÉNAZOIMIDOCARBONYL- β -NAPHTYLAMINE. — Si l'on tente de copuler le chlorure de diazobenzol avec la β -naphtylcyanamide, tout se passe en apparence comme avec l'isomère α . Bien que dans le cas actuel la position 4 sur le noyau de la cyanamide ne soit point libre, il se forme aussitôt un produit dont l'aspect est des plus semblables à celui du corps obtenu dans l'essai précédent; sa composition centésimale est aussi la même. Mais les propriétés chimiques en sont entièrement différentes et tout y prouve une constitution bien distincte.

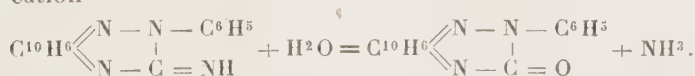
Tout d'abord, c'est une base; un chlorhydrate, un chromate en ont été formés et isolés à l'état solide; elle est très soluble dans les acides, même dilués, et en précipite par les alcalis auxquels elle ne se combine pas.

Elle supporte l'action des premiers, lorsqu'ils ne sont pas trop concentrés, sans en éprouver de modification, même à chaud; les seconds, au contraire, la détruisent très facilement. Ces caractères portent à supposer qu'il n'y existe plus de groupement cyanamique monoatomique et, par suite, qu'il ne s'y trouve point non plus de groupement azoïque. Et, de fait, les réducteurs qui détruisent si aisément les liaisons azoïques n'ont qu'un effet superficiel sur la nouvelle substance; ils ne scindent pas la molécule : ils la transforment en un dérivé dihydrogéné,

qui la régénère par les oxydants modérés. On ne peut donc y voir une azocyanamide; à cause de son mode de formation, cependant, sa structure ne doit guère s'écarter de celle qu'aurait la véritable benzénazo- β -naphtylcyanamide; elle paraît en être un isomère de compensation, la benzénazoimidocarbonyl- β -naphtylamine ou, suivant la nomenclature de Busch (¹), β -naphthophénylimidocétotriazine



Il serait malaisé de choisir entre ces deux formules; la première, toutefois, a le mérite de rappeler celle qu'on attribue de préférence actuellement aux orthoamino-azoïques et à leurs dérivés immédiats (²); elle explique mieux aussi, par la présence de deux fonctions quinonimidiques, les propriétés tinctoriales qu'on observe dans cette base; nous l'adopterons: elle rend compte comme la seconde des autres propriétés, et notamment de l'aptitude de ce corps à fournir sous des actions diverses, par perte d'ammoniaque, la carbonylbenzolazo- β -naphtylamine de Goldschmidt et Rosell (³), β -naphthophénylcétotriazine de Busch (⁴); les acides, les alcalis, même le chlorure de benzoyle, déterminent cette même modification



Le chlorure de benzoyle se borne ici à ce rôle d'agent d'hydratation; il a été impossible d'obtenir un dérivé benzoylé. On pourrait y voir une preuve contre la présence d'un groupement imide; mais, comme on le sait, ce

(¹) BUSCH, *Ber.*, t. XXXII, p. 2971.

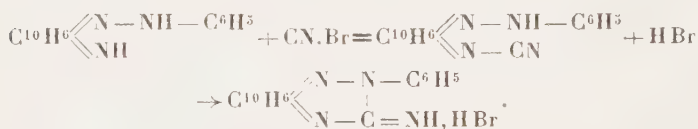
(²) H. GOLDSCHMIDT et INGVE ROSELL, *Ber.*, t. XXIII, p. 563.

(³) H. GOLDSCHMIDT et POLTZER, *Ber.*, t. XXIV, p. 1000.

(⁴) BUSCH, *loc. cit.*

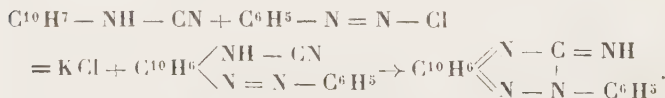
radical est bien moins apte que le groupement amide à recevoir des substitutions et les guanidines parfois subissent, par l'influence du même réactif, des dédoublements tout à fait comparables (1).

De ces derniers faits ressort une parenté très étroite avec la β -naphthophénylcétotriazine et, par suite, avec la benzénazo- β -naphtylamine (2), dont elle dérive. Et celle-ci, en effet, se convertit en notre imido- β -naphthophénylcétotriazine par un simple traitement au bromure de cyanogène :



Si l'on attribue à la benzénazo- β -naphtylamine la configuration quinonimidique de Goldschmidt, il se forme ainsi d'abord, vraisemblablement, le dérivé cyanamique, qui subit ensuite une transposition moléculaire, de manière à constituer la charpente qu'on retrouve dans la carbonylbenzénazo- β -naphtylamine et dans son imide.

C'est sans doute par une transposition tout à fait semblable, qu'il faut encore expliquer la production de cette dernière lors de la copulation. La β -naphtylcyanamide doit fixer le résidu diazoïque en α comme le font les β -naphthols et la β -naphtylamine elle-même : puis une migration interne transforme l'azocyanamidé obtenu en l'imide de la β -naphthophénylcétotriazine :



(1) La guanidine simple se dédouble ainsi en dibenzoylurée et ammoniacque ou dérivés ammoniacaux (WALTHER et WODKOWSKY, *J. f. prakt. Chem.*, 2^e série, t. LIX, p. 271).

(2) Ce composé se trouve toujours dans ces décompositions en petites quantités à côté de son dérivé carbonylé, spécialement après l'attaque par les alcalis.

Partie expérimentale : Préparations. — I. — La préparation par copulation se conduit comme celle de la benzénazo- α -naphthylcyanamide, et rien ne paraît différencier d'abord les deux opérations.

On ne s'aperçoit de la nature opposée du corps obtenu que lorsqu'on en tente la purification par les alcalis, qui ne le peuvent dissoudre.

Pour retirer du produit brut la base pure, on en peut former le chlorhydrate qu'on fait cristalliser et qu'on décompose ensuite par l'ammoniaque.

Pour cela, le précipité, recueilli à la suite de la copulation, est mis encore humide en suspension dans l'alcool étendu et additionné d'un faible excès d'acide chlorhydrique. Toute la masse se dissout. On chasse l'alcool au bain-marie et l'on reprend par de l'eau distillée; des grumeaux bruns, pâteux, se séparent, en petites quantités du reste; on les élimine par filtration et l'on recueille une liqueur jaune foncé qui est évaporée à sec. Le résidu, formé du chlorhydrate, est repris par quinze fois son poids d'alcool absolu chaud où il se dissout très facilement; après refroidissement, on quintuple le volume par de l'éther sec, qui provoque le dépôt du sel en petits cristaux microscopiques jaunes. Cette combinaison, redissoute dans l'eau, précipite par l'ammoniaque ou la potasse la base pure, en flocons violacés et gélatineux, si les solutions sont concentrées; mais si l'on prend soin de diluer fortement la dissolution du chlorhydrate, à 2 ou 3 pour 100 par exemple, et d'utiliser comme précipitants des alcalis très dilués, on l'obtient en fines aiguilles brunes vineuses, bien visibles au microscope; après un lavage assez prolongé à l'eau distillée, où elle est quelque peu soluble en jaune clair, elle peut être analysée.

Sa dessiccation pour l'analyse demande de l'attention; ce composé, en effet, retient très énergiquement une certaine quantité d'eau qu'il ne perd ni dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ni à 100° à l'étuve Gay-Lussac; et

Analyse. — Matière : 0^g,0766. Volume d'azote : 14^{cm}³,1.

Pression : 741^{mm}. Température : 22°.

Azote pour 100..... 20,28

» calculé pour C¹⁷H¹²N³... 20,58

Propriétés. — Quelle qu'en soit la provenance, lorsqu'elle a été précipitée de liqueurs diluées, elle est en petites aiguilles microscopiques réunies en houpes, d'un violet rougeâtre. Séchées à l'air, elles tendent à devenir brun clair; à l'étuve à 105°, elles reprennent une teinte violacée; à température plus élevée, elles revêtent un éclat mordoré vert, mais présentent des signes de destruction et notamment une odeur ammoniacale très franche; elles se boursoufflent en laissant un résidu charbonneux si le chauffage est plus énergique. Après dessiccation, elles sont très avides d'humidité et, à l'air, en absorbent 5 à 6 pour 100 de leur poids en quelques instants.

Elles fondent vers 160°, par chauffage brusque seulement, mais sans netteté.

Leur solubilité dans les solvants neutres est faible. Elles colorent l'eau en jaune clair, mais y sont très peu solubles; l'alcool en dissout davantage, surtout à chaud, et se teinte en rouge brun; le benzène, l'éther aussi, mais moins que l'alcool. Il n'a pas été possible de retirer de ces solutions le produit sous une forme cristallisée; il s'en dépose par évaporation rapide sous l'apparence de vernis brun violacé, ou par refroidissement en poudre amorphe.

Dans la solution aqueuse, une flotte de soie a été teinte à l'ébullition en jaune brun; la nuance est, du reste, peu brillante.

Les alcalis n'ont pas sur ce composé d'action dissolvante; il les colore légèrement comme il colore l'eau; les acides concentrés ou dilués au contraire forment avec lui des solutions salines, rouges cramoisies avec l'acide sulfu-

rique pur, jaunes avec ce même acide étendu et les autres acides.

Sels. — Quelques-uns de ces sels ont été isolés. J'ai indiqué quelques lignes plus haut comment on peut séparer le chlorhydrate à l'état de pureté en le précipitant par l'éther de sa solution alcoolique. En concentrant lentement la solution aqueuse, on le recueille aussi en longues aiguilles jaune vif, souples, souvent assemblées en houpettes. La solubilité de ce sel dans l'eau est considérable, et plus encore dans l'alcool.

Chauffé, il brunit vers 185° et fond en une masse noire au voisinage de 230°.

Sa composition est celle du chlorhydrate normal :



Analyse. — *a.* Matière : 0^g,1637. Volume d'azote : 25^{cm}³, 25.

Pression : 743^{mm}. Température : 12°, 5.

Azote pour 100.....	17,85
» calculé pour C ¹⁷ H ¹³ N ³ Cl.	18,15

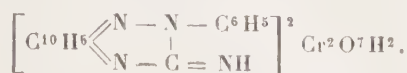
b. Matière : 0^g,1622. Chlorure d'argent : 0^g,0740.

Chlore pour 100.....	11,27
» calculé pour C ¹⁷ H ¹³ N ³ Cl.	11,51

Un chromate a été préparé aussi, en traitant la solution à 5 pour 100 du chlorhydrate par du bichromate de potasse. Le précipité jaune formé a été purifié par des lavages répétés à l'eau distillée. Il est constitué par de petits prismes microscopiques jaunes de très faibles dimensions, un peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, et plus à chaud qu'à froid ⁽¹⁾; comme le chlorhydrate, l'éther le précipite de la solution alcoolique.

(¹) Il ne faut pas prolonger le chauffage de la dissolution dans l'alcool sous peine de réduire l'acide.

Ce paraît être un véritable bichromate :



Analyse. — *a.* Matière : 0^g, 4702. Sesquioxyle de chrome : 0^g, 0945.

Acide chromique pour 100	26, 405
» calculé pour C ³⁴ H ²⁶ O ⁷ N ⁸ Cr ² ...	26, 23

b. Matière : 0^g, 2268. Volume d'azote : 30^{cm}³, 2.

Pression : 745^{mm}, 3. Température : 24°.

Azote pour 100	14, 55
» calculé pour C ³⁴ H ²⁶ O ⁷ N ⁸ Cr ² ...	14, 70

c. Matière : 0^g, 3487. Acide carbonique : 0^g, 6798. Eau : 0^g, 1152.

Carbone pour 100	53, 17
Hydrogène »	3, 67
Carbone » calculé pour C ³⁴ H ²⁶ O ⁷ N ⁸ Cr ² ...	53, 54
Hydrogène »	3, 41

Action des alcalis. — Si les alcalis sont incapables de dissoudre ce composé, ils agissent cependant sur lui avec énergie; 6^g placés dans 300^{cm}³ d'alcool avec 150^{cm}³ de potasse à 5 pour 100 et portés 1 heure et quart à l'ébullition dégagent de l'ammoniaque dès le début du traitement. En même temps, à chaud se dépose un magma d'aiguilles jaunes dont la quantité augmente par le refroidissement. Quelques cristallisations dans l'acide acétique bouillant coupé d'un $\frac{1}{20}$ d'alcool amènent leur point de fusion à 255°; leur quantité atteint 2^g, 5. Leur faible solubilité dans l'alcool, dans l'éther, leur composition centésimale l'identifient avec le carbonylbenzénazo-β-naphtylamine de Goldschmidt et Rosell ⁽¹⁾ ou β-naphtophényl-ectotriazine de Busch ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Ber.*, t. XXIII, p. 503, et t. XXIV, p. 1000.

⁽²⁾ *Ber.*, t. XXXII, p. 297.

Analyse. — Matière : 0^g,0897. Volume d'azote : 12^{cm}³, 1.
Pression : 756^{mm}. Température : 18°.

Azote pour 100.....	15,48
» calculé pour C ¹⁷ H ¹¹ ON ³	15,38

La solution alcoolique dont s'est déposée cette combinaison, évaporée lentement, laisse un résidu qui est repris par l'alcool chaud; ce qui s'est dissous, porté à sec, est épuisé à l'éther. On retrouve insoluble dans ce solvant une très petite quantité du corps fusible à 255°, tandis que le liquide laisse après vaporisation des aiguilles orangées mêlées d'un peu de goudron. Essorées, puis recristallisées dans l'alcool et analysées, elles avaient la teneur en azote de la benzénazo- β -naphtylamine, son point de fusion de 94°, sa solubilité dans l'alcool, l'éther et le benzène. La quantité n'en atteint guère que 0^g,7.

Analyse. — Matière : 0^g,1302. Volume d'azote : 19^{cm}³, 3.
Pression : 759^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100.....	17,36
» calculé pour C ¹⁶ H ¹² N ³	17,00

Elles proviennent vraisemblablement de l'action des alcalis en présence d'alcool sur la benzénazocarbonyl- β -naphtylamine à laquelle celle-ci est très sensible (¹); ainsi, en effet, si l'on met en suspension quelques grammes des cristaux fusibles à 255° dans 10 ou 15 parties de potasse alcoolique à 10 pour 100 bouillante, on les voit s'y dissoudre assez rapidement, bien qu'ils soient peu solubles dans l'alcool, en une liqueur brun rouge foncé. Après un quart d'heure si on laisse refroidir la solution claire, ou mieux si on l'étend d'eau, il se dépose de la benzénazo- β -naphtylamine cristalline en proportions presque théoriques. Les cristaux fondent à 94°, à part ceux de la surface, souillés de traces de matières visqueuses; la forme est celle d'aiguilles orangées

(¹) Busch, *loc. cit.*

par suite de la présence de la potasse et de l'eau dans la solution. Si l'on prend soin de les laver aux acides faibles et de les faire cristalliser dans de l'alcool pur à peine chlorhydrique, ils reprennent l'aspect sous lequel ils sont ordinairement décrits.

A un autre point de vue, cet essai contribue à établir l'identité du corps isolé en premier lieu.

Action des acides. — Les acides dédoublent la benzénazoisimidocarbonyl- β -naphtylamine de la même façon que les alcalis, mais avec moins d'activité; il faut par exemple la maintenir à l'ébullition dans 20 parties d'acide acétique cristallisable, contenant environ 2 parties d'eau, pendant plus de 5 heures, pour obtenir environ 60 pour 100 de benzénazocarbonyl- β -naphtylamine. On la sépare en précipitant par l'eau. La liqueur acétique qui l'a déposée abandonne à son tour par la potasse environ 30 pour 100 de base intacte et dégage de l'ammoniaque.

Action du chlorure de benzoyle. — Le chlorure de benzoyle agit encore dans le même sens. Pour tenter de substituer à l'hydrogène du groupement imide un radical benzoyle, ce qui eût pu confirmer la présence de cet hydrogène dans la molécule, je mélangeai 4^g,5 de base, 15^g environ de chlorure de benzoyle, chauffai modérément de manière à obtenir un liquide homogène et abandonnai 24 heures. Puis j'agitai avec une assez grande quantité de potasse diluée, pour éloigner l'excès du chlorure; elle laisse un résidu pâteux qui est bouilli à plusieurs reprises avec de l'alcool aqueux et reste constitué finalement par 3^g,4 de carbonylbenzénazo- β -naphtylamine bien cristallisée qu'on reconnaît aisément à ses caractères et à l'analyse.

Analyse. — Matière : 0^g,6880. Volume d'azote : 11^{cm}³, 5.

Pression : 757^{mm}, 5. Température : 15°.

Azote pour 100.....	15,24
» calculé pour C ¹⁷ H ¹¹ ON ³ .	15,38

Dans la potasse on ne peut guère caractériser que l'acide benzoïque provenant du chlorure de benzoyle ; dans l'alcool également, mais à côté de lui, on retrouve à l'évaporation encore 0^s,9 à 1^s du dérivé carbonylé. La transformation est donc ici presque quantitative. En la rapprochant de celle que subissent certaines guanidines dans les mêmes conditions ⁽¹⁾, elle permet de conclure indirectement à l'existence du groupe dont on cherchait à reconnaître la présence.

Action des oxydants. — La nouvelle substance présente aux oxydants, même violents, une résistance remarquable.

En solution dans un excès d'acide sulfurique à 35 pour 100, et à l'ébullition, l'acide chromique ne l'attaque aucunement, même en plusieurs heures. Les changements de teinte qu'on observe dans la liqueur proviennent de la destruction habituelle de l'anhydride chromique en liqueur acide. Par refroidissement, parfois à chaud si la concentration est suffisante, se dépose le bichromate déjà décrit ; il restitue la base intacte par l'action des alcalis. C'est dans un essai semblable que ce chromate a été pour la première fois isolé. On retrouve le reste de l'imidocarbonylbenzénazo- β -naphthylamine dans la liqueur, dont elle se sépare par simple neutralisation.

Le permanganate ne donne pas davantage de résultat.

Action des réducteurs. — Au contraire, les corps réducteurs agissent aisément.

Si l'on dissout, par exemple, 5^g de chlorhydrate dans 100^{cm} d'alcool à 50 pour 100 avec 2^{cm} à 3^{cm} d'acide chlorhydrique concentré, lorsqu'on y introduit à l'ébullition du chlorure stanneux dissous dans de l'acide chlorhydrique à 10 pour 100, on observe une décoloration assez rapide de la liqueur. Par refroidissement se déposent en abon-

(1) WALTHER et WODKOWSKY, *loc. cit.*

dance des cristaux prismatiques jaune clair ou incolores. Si l'on maintient le chauffage longtemps encore, en présence de trois ou quatre fois plus de réducteur, on ne provoque aucune nouvelle transformation.

Le dépôt peut être cristallisé soit dans l'eau bouillante fortement chlorhydrique, soit dans l'alcool acidulé. Les eaux mères, débarrassées de l'étain par l'hydrogène sulfuré après dilution, en donnent par concentration de nouvelles quantités, moins pures. Au total on en a retiré 4^g,2 à 4^g,3.

La réduction par l'étain, ou le zinc et l'acide chlorhydrique et par l'électrolyse donne le même résultat ⁽¹⁾.

Ces cristaux fondent à 242°-245°, après avoir bruni dès le voisinage de 190°; ils sont peu solubles à froid dans l'alcool ou l'eau, davantage à chaud.

C'est un chlorhydrate; on y découvre aisément le chlore par les réactifs ordinaires. Mais il n'a pas été possible d'en isoler la base. En saturant par la potasse la solution aqueuse, on précipite une masse blanchâtre un peu pâteuse, qui, pendant son séchage à l'air, brunit très rapidement ou se teinte en violet. On n'a pu la purifier, ni en déterminer les propriétés ou la composition avec exactitude. C'est sans doute la dihydroimidocarbonylbenzénazo- β -naphtylamine. Elle est soluble dans l'alcool, un peu dans

(1) Cette réduction électrolytique s'est faite dans une cellule à deux compartiments, séparés par diaphragme poreux, en liqueur fortement chlorhydrique et au bain-marie. Le corps était placé autour de la cathode formée d'une lame de plomb ou de platine; un bouchon muni d'une soupape de Bunsen fermait ce compartiment; celui de l'anode, bien clos, avec tube à dégagement pour le chlore, recevait de l'acide chlorhydrique étendu; l'électrode y était faite de platine. Le courant employé avait une densité de 1^{cm} par décimètre carré à la cathode. La réduction était totale dans le cas du plomb pour une consommation électrique double de la théorie, et pour le platine, presque quadruple. L'activité plus grande de l'électrode de plomb tient sans doute au phénomène bien connu de surtension de l'hydrogène à la surface des cathodes de ce métal (TAFEL, *Liebig's Ann.*, t. CCCI, p. 362; *Zeits. f. Elektroch.*, t. VIII, p. 281).

l'éther, peu dans l'eau, et très oxydable; dans tous les essais pour fixer son point de fusion on est tombé sur celui de l'imidocarbonylbenzénazo- β -naphtylamine par suite de cette altérabilité.

Le chlorhydrate est plus maniable; cependant par une exposition un peu prolongée à l'air, soit à l'état solide, soit en dissolution neutre, il se colore en brun en s'oxydant aussi; les alcalis en séparent alors de l'imidocarbonylbenzénazo- β -naphtylamine fondant à 160° , et, séché lui-même, il fond à 230° comme le chlorhydrate de cette base. Mais en même temps apparaissent d'autres composés bruns insolubles, produits d'une oxydation plus avancée. L'eau oxygénée et les autres oxydants agissent dans le même sens.

Cette avidité pour l'oxygène en fait un réducteur assez énergique. Ainsi il précipite de l'argent métallique lorsqu'on le fait agir sur les sels d'argent en liqueur acide, et, dans la solution, l'addition d'un excès d'ammoniaque amène la précipitation d'imidocarbonylbenzénazo- β -naphtylamine cristalline très pure. C'est sur cette propriété que je me suis basé pour évaluer sa puissance réductrice. Ce facteur, rapproché des résultats d'analyse, permet d'en établir la constitution avec une suffisante certitude.

Analyse. — *a.* Matière : $0^{\text{g}},1128$. Volume d'azote : $17^{\text{cm}^3},85$.
Pression : 734^{mm} . Température : 14° .

Azote pour 100.....	17,96
» calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{15}\text{N}^1\text{Cl}$	18,04

b. Matière : $0^{\text{g}},2965$. Chlorure d'argent : $0^{\text{g}},1346$.

Chlore pour 100.....	11,27
» calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{15}\text{N}^1\text{Cl}$	11,43

c. Pouvoir réducteur (1). Matière : $0^{\text{g}},3845$. Argent réduit : $0^{\text{g}},2509$.

(1) Le sel a été dissous dans l'eau bouillante légèrement chlorhydrique, puis traité par l'azotate (ou, dans un autre essai, par le sulfate)

Hydrogène réducteur pour 1000..... 6,04

Calculé pour 2H dans $C^{17}H^{15}N^3Cl$ 6,44

Les 2 atomes d'hydrogène fixés dans la réduction, qui disparaissent par l'oxydation, peuvent se trouver placés de deux manières, exprimées par les schémas :



le premier semble devoir être écarté. L'amine primaire qu'il représenterait serait sans doute moins oxydable que le corps étudié, et son oxydation ne pourrait guère donner une imide, tandis qu'une orthodiamine, même secondaire, comme le composé figuré par la seconde formule, doit être tout à fait apte à se convertir en une quinonediimide comme la benzénazocarbonyl- β -naphtylamine.

Le sel analysé serait donc



CHAPITRE II.

Action du diazobenzol sur les cyanamides complexes.

Tout le Chapitre précédent révèle de la part du diazobenzène une grande homogénéité d'action sur les cyanamides simples. J'ai répété avec lui les mêmes expériences sur les cyanamides dont le noyau benzénique porte différentes substitutions; suivant la nature de celles-ci, le phénomène est variable. Celles de ces cyanamides qui

d'argent; un précipité entièrement blanc se forme; il est filtré, lavé à l'eau bouillante, puis à l'ammoniaque; il reste un résidu blanc d'argent métallique qui a été fondu et pesé. Les résultats sont toujours un peu faibles, à cause de l'oxydabilité de la substance.

possèdent un caractère électro-négatif plus marqué, en raison des groupements substitués, se montrent absolument inaptés à fixer le résidu azoïque. J'ai recherché sur quelques-unes s'il n'était pas possible cependant d'obtenir avec elles des copulations, dans des conditions spéciales et convenablement choisies : j'ai étudié notamment à ce point de vue la métanitrophénylcyanamide; elle a été exposée à l'action du diazobenzol et de ses sels, à froid, puis à chaud, en liqueur très acide ou très alcaline, dans un dissolvant entièrement anhydre, alcool absolu, acide acétique cristallisable, même mêlé d'anhydride, ou encore en présence de corps capables d'agir comme catalyseurs, et pendant des durées prolongées : aucune union n'a jamais pu être observée. Le résultat est nul encore si l'on substitue au diazobenzol quelque autre diazoïque : le paranitrodiazobenzol ou le diméthylamidodiazobenzol.

Se sont comportés pareillement les autres nitrophénylcyanamides, les bromo- et iodophénylcyanamides et les cyanamides acides; par exception les cyanamides étheroxydes, telles que les éthoxyphénylcyanamides, donnent aisément des azoïques, sans doute en raison de la nature peu acide de leurs substituants.

A l'opposé, les cyanamides dont les substitutions ont une certaine basicité, les acétamidocyanamides, cyanamidourées, par exemple, se comportent, quant à la facilité de la réaction, comme les cyanamides simples; quelques-unes, il est vrai, subissent ensuite des modifications, mais celles-ci n'influent pas sur la copulation proprement dite.

Il est malaisé, en présence du nombre encore trop restreint des faits observés, de découvrir le motif réel de cette différence d'action. Peut-être faudrait-il le chercher en remontant au mécanisme même de la copulation. Celle-ci se déroule-t-elle entre le sel de diazonium et le sel alcalin de la cyanamide? Ou n'a-t-elle pas lieu plutôt entre l'hydrate diazoïque et la cyanamide libre? Tous deux

en effet peuvent exister dans la liqueur, soit par suite de l'hydrolyse de leurs sels, soit par la saturation réciproque des éléments minéraux de ces sels. On comprendrait assez, en ce cas, que les cyanamides peu acides, et par conséquent peu ionisables, fussent ici plus aptes à réagir que les autres; ces dernières en effet garderaient, après le mélange, l'état d'ions, c'est-à-dire la même forme que dans leurs sels et resteraient inactives, tandis que les autres, passées à l'état de molécules libres, seraient capables de se condenser.

Il y a là un problème dont la discussion serait attrayante; mais son ampleur me force à en différer l'étude, au moins jusqu'à ce qu'une plus grande variété de cyanamides complexes soit connue et accessible à l'expérimentation. La résolution en serait sans doute plus facile que dans le cas des phénols substitués, à la copulation desquels paraissent présider des règles analogues (¹), car la démarcation entre cyanamides copulables et non copulables semble plus nette que pour eux.

I. — ACTION DES DIAZOÏQUES SUR LES CYANAMIDES ÉTHOXYLÉES.

Les éthoxyphénylcyanamides se comportent à l'égard du chlorure de diazobenzène comme les cyanamides simples. J'ai déjà fait remarquer (²) que la paraéthoxyphénylcyanamide, dans son action à l'encontre de ce réactif, ne se distingue pas des autres cyanamides para-substituées. Elle se copule, mais en donnant un produit vraisemblablement diazocyanamidé, extrêmement fragile et qui se détruit aussitôt.

L'ortho et la métaéthoxyphénylcyanamides, par contre, sur le noyau desquelles la position para est restée libre,

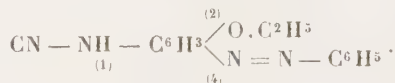
(¹) GRIESS, *Ber.*, t. XVII, p. 338. — NÆLTING, *Ber.*, t. XX, p. 2997.

(²) Page 82.

fournissent des combinaisons plus stables, nettement azo-cyanamidées, dont les propriétés et l'aspect rappellent ceux des corps de même nature qui viennent d'être décrits.

BENZÉNAZOORTHOÉTHOXYPHÉNYLCYANAMIDE. — Ce composé naît de la réaction du diazobenzol sur l'orthoéthoxyphénylcyanamide, dans les conditions ordinaires. Il est bon, pour l'avoir pur, de le précipiter de ses solutions alcalines en présence de leur demi-volume d'alcool, sinon il est souvent pâteux.

Cristallisé dans l'alcool ou dans la ligroïne bouillante mêlée de benzène, il est en aiguilles plates jaunes orangées fusibles à 120°, solubles dans l'alcool, moins dans le benzène, peu dans le pétrole léger, l'éther ou le chloroforme, presque insolubles dans l'eau. Sa composition est bien celle de la benzénazoorthoéthoxyphénylcyanamide-1-2-4 :

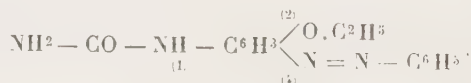


Analyse. — Matière : 0^g, 2213. Volume d'azote : 41^{cm}³, 8.

Pression : 747^{mm}, 2. Température : 24°.

Azote pour 100.....	20,78
» calculé pour C ¹⁵ H ¹⁵ ON ² .	21,05

Il en existe une *urée* qu'on en tire comme les urées des précédentes azocyanamides. Après cristallisation dans du benzène contenant une trace d'alcool, elle offre l'aspect d'aiguilles fines jaune clair, fusibles à 206°, solubles dans l'alcool, peu dans la benzine et l'éther, dont la constitution est représentée par la formule



Analyse. — Matière : 0^g, 1708. Volume d'azote : 30^{cm}³, 2.

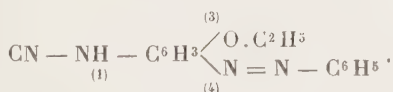
Pression : 748^{mm}, 4. Température : 25°.

Azote pour 100..... 19,40

» calculé pour C¹⁵H¹⁶O²N⁴. 19,72

BENZÉNAZOMÉTAÉTHOXYPHÉNYLCYANAMIDE. — La méta-éthoxyphénylcyanamide fournit aussi une combinaison azoïque isomère de la précédente et d'apparence fort semblable, mais de teinte plus brillante. Cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne par évaporation, elle fond à 81°-82°, présente les mêmes solubilités que l'ortho et donne des solutions alcalines d'un jaune assez clair.

D'après l'analyse, elle répond à la formule



Analyse. — Matière : 0^g, 1226. Volume d'azote : 21^{cm}³, 8.

Pression : 757^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100..... 20,66

» calculé pour C¹⁵H¹⁴ON⁴ 21,05

II. — ACTION SUR L'ACÉTAMIDOPHÉNYLCYANAMIDE.

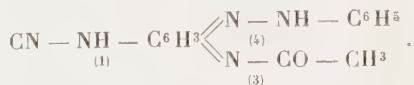
ACÉTYLCYANOCHRYSOÏDINE (BENZÉNAZOMÉTACÉTAMIDOPHÉNYLCYANAMIDE). — Dans la copulation avec le diazobenzol, la métacyanamidoacétanilide réagit d'une façon normale, c'est-à-dire elle donne simplement la benzénazométacétamidophénylcyanamide ou acétylcyanochrysoïdine.

Ce composé, qui se dépose par le mélange des deux réactifs en masse amorphe brune ou jaune, est purifié à la manière habituelle par lavage de la solution potassique ⁽¹⁾ au benzol et filtration sur noir animal. On le reprécipite par l'acide chlorhydrique ou acétique après avoir eu soin

(¹) Il faut éviter ici, dans cette redissolution alcaline, tout échauffement pour ne pas saponifier le groupement acétamiqué.

de lui ajouter un demi-volume d'alcool. Enfin, on fait cristalliser dans un mélange d'alcool et de benzène bouillant.

Il est alors en petites aiguilles un peu larges, brunes et mordorées, qui fondent à 246°. Sa composition concorde avec la constitution supposée :



Analyse. — Matière : 0^g,1208. Volume d'azote : 27^{cm}³, 9.

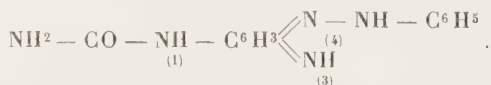
Pression : 746^{mm}. Température : 17°, 5.

Azote pour 100..... 25,29

» calculé pour C¹⁵H¹³ON⁵. 25,09

Cette cyanamide est soluble dans les alcalis en jaune brun foncé, soluble aussi dans les alcools méthylique et éthylique, moins dans l'éther et le benzène, peu dans le chloroforme.

Action des acides. — Sa solution alcoolique, traitée à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique, développe nettement l'odeur de l'éther acétique et, après un temps suffisant de chauffe, dépose par refroidissement un corps ayant toutes les propriétés des urées, mais qui, par son point de fusion après cristallisation dans l'alcool, 211°, et son analyse, se confond avec l'urée de la chrysoidine dont on trouvera la description plus bas :



Analyse. — Matière : 0^g,2570. Volume d'azote : 60^{cm}³, 2.

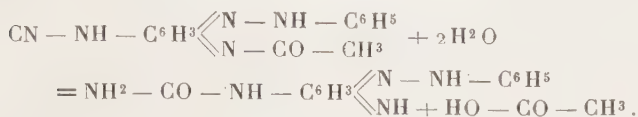
Pression : 760^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100..... 27,43

» calculé pour C¹³H¹³ON⁵. 27,45

Il y a donc eu là une double hydratation modifiant, d'une part, le groupement cyanamique en urée et, d'autre

part, saponifiant le groupe amide avec perte d'acide acétique :



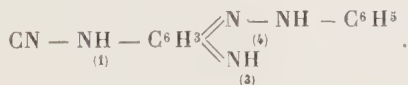
Action des alcalis. — Les alcalis se bornent à lui enlever le radical acétyle.

Dissoute dans de la potasse à 15 pour 100 contenant un quart de son volume d'alcool et maintenue 1 heure 30 minutes au bain-marie, elle se transforme entièrement, sans que du reste la solution change d'aspect. Lorsqu'on neutralise l'alcali après évaporation de l'alcool, pour 5^{es} de produit initial, il se précipite 4^{es} et plus d'une nouvelle cyanamide qui n'est autre, comme on va le voir, que la cyanochrysoïdine.

Dans le filtrat rendu de nouveau alcalin, puis évaporé à sec, il est aisé de caractériser la présence d'acide acétique, soit par l'acide sulfurique concentré, soit par chauffage avec de l'acide arsénieux.

CYANOCHRYSOÏDINE (BENZÉNAZOMÉTAMIDOPHÉNYLCYANAMIDE). — La substance isolée dans cette dernière opération est encore une cyanamide primaire, car non seulement elle donne des sels alcalins et un dérivé monobenzoylé, mais encore, soumise à l'action des acides ou de l'eau oxygénée, elle se convertit en urée. Elle correspond d'autre part à la chrysoïdine comme amine, car on en retire cette base lorsqu'on la dégrade suivant la méthode mentionnée plus haut, par l'hydroxylamine; et inversement, on la reproduit par l'action des dérivés halogénés du cyanogène sur cette chrysoïdine.

C'est donc vraisemblablement



Partie expérimentale : Préparations. — I. — La véritable manière de préparer ce corps est celle qui vient d'être exposée, c'est-à-dire la saponification par les alcalis du dérivé acétylé précédent.

Le précipité brun recueilli dans cette opération est redissous dans la potasse, reprecipité en présence d'alcool, enfin cristallisé à plusieurs reprises dans l'alcool à 90° bouillant (1).

II. — Il en est une seconde méthode d'obtention, par cyanuration directe de l'azoamidé, comme pour les autres azocyanamides; mais, plus encore que pour elles, les rendements ici sont défectueux, et cette synthèse partielle ne peut que servir à confirmer la formule assignée au composé.

Si l'on part de la chrysoïdine commerciale qui est un chlorhydrate, il faut d'abord libérer la base par la potasse caustique. On opère dans l'alcool à 66 pour 100 et l'on emploie le bromure de cyanogène en excès. On chauffe 1 heure à 50°-60°, et fait reposer environ 2 jours à la température du laboratoire. Après addition de potasse, on laisse l'alcool s'évaporer librement. En diluant le résidu avec de l'eau, on fait déposer des grumeaux abondants qui contiennent un peu de chrysoïdine non modifiée; le liquide qu'on en sépare précipite, lorsqu'on le sature par un acide, une masse amorphe jaune. Deux cristallisations successives dans l'alcool lui donnent l'aspect de petits prismes bruns, entièrement identiques avec le produit de la préparation précédente. La quantité en atteint à peine 0^g,5 à 1^g pour 10^g de chrysoïdine.

Analyse. — Matière : 0^g,1218. Volume d'azote : 31^{cm}³,35.

Pression : 756^{mm}. Température : 16°.

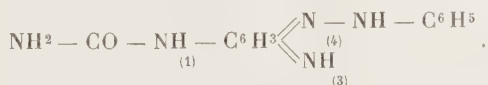
Azote pour 100.....	29,84
» calculé pour C ¹³ H ¹¹ N ⁵ .	29,53

(1) Au besoin après une purification au benzène et au noir, suivant le mode adopté pour le dérivé acétylé lui-même.

Propriétés. — La cyanochrysoïdine cristallisée est en petites aiguilles brillantes aplaties, assez courtes, de teinte jaune brun, fusibles à 186° (1). Elle se dissout facilement dans l'alcool, un peu dans l'eau, un peu aussi dans le benzène, mieux dans l'éther.

Elle se combine aux bases; elle est monoatomique : il suffit de 1 molécule d'alcali pour en dissoudre 1 molécule. En leur présence elle est fort stable, puisque, après plus de 1 heure de contact avec de la potasse à l'ébullition, dans la désagrégation du dérivé acétylé, elle n'a subi aucune destruction appréciable.

Action des acides. — Les acides minéraux étendus la colorent en violet, mais ne semblent pas former avec elle de combinaison stable. Par leur action un peu prolongée, la cyanochrysoïdine subit l'hydratation si souvent constatée. Le résidu d'évaporation de la solution alcoolique qu'on a d'abord rendue chlorhydrique et fait bouillir 20 minutes reste constitué, après des lavages à l'eau, avec un alcali et enfin au benzène, par de la *chrysoïdylurée* à peu près pure; celle-ci cristallise dans l'alcool à 40 pour 100 par refroidissement, en aiguilles plates ou paillettes d'un beau jaune d'or, fusibles à 196°-198°, ou à 211° seulement si on les chauffe un peu rapidement :



Analyse. — Matière : 0^g,1876. Volume d'azote : 45^{cm}³,9.
Pression : 753^{mm}. Température : 22°.

Azote pour 100.....	27,45
» calculé pour C ¹³ H ¹³ ON ⁵ .	27,45

La solubilité est moyenne dans l'alcool, faible dans le benzène et l'éther; elle est médiocre aussi, mais sensible

(1) En maintenant longuement la substance à une température un peu inférieure, elle commence à fondre quelques degrés plus bas vers 178°-180°.

dans l'acide chlorhydrique étendu, qui les teinte en violet cramoisi en s'y combinant. Cette affinité pour les acides, plus énergique que chez les azourées déjà étudiées, tient à la présence du groupe amidogène encore libre dans la molécule en position (3). L'ébullition dans l'eau suffit à détruire ces combinaisons.

Action de l'hydroxylamine. — Une petite quantité de cyanochrysoidine, 5^g, dissoute dans l'alcool a été mêlée de potasse caustique, 1^g, 2, pour en former le sel, puis de chlorhydrate d'hydroxylamine, 1^g, 5; après 3 jours, l'alcool fut évaporé; son départ fit déposer un magma cristallin qu'on reprit par l'acide chlorhydrique faible. La liqueur brune obtenue déposa par addition de potasse environ 0^g, 4 de petites aiguilles jaunes fusibles à 117°, présentant les caractères de la chrysoidine (1) et sa composition.

Analyse. — Matière : 0^g, 1008. Volume d'azote : 26^{cm}³, 15.

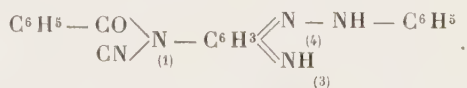
Pression : 750^{mm}, 2. Température : 23°.

Azote pour 100..... 26,67

» calculé pour C¹²H¹²N⁴. 26,41

Quant au reste, fondant à 210° et représentant 4^g, il fut reconnu être l'urée précédente.

Le dérivé *benzoylé*, par action du chlorure de benzoyle sur le sel de potassium de la cyanamide, cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaune vif, fusibles à 233°, peu solubles dans l'éther. C'est



Analyse. — Matière : 0^g, 1040. Volume d'azote : 18^{cm}³, 3.

Pression : 748^{mm}. Température : 13°.

Azote pour 100..... 20,46

» calculé pour C²⁰H¹⁵ON⁵.. 20,52

(1) WITT, *Ber.*, t. X, p. 656.

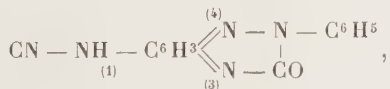
III. — ACTION SUR LES CYANAMIDOPHÉNYLURÉES.

Les deux phénylurées cyanamidées, la méta et la para, se combinent avec le chlorure de diazobenzol dans les conditions habituelles. Mais la para, comparable en cela aux autres cyanamides parasubstituées, engendre un produit instable, qui se décompose au moment même de la copulation (1), en dégageant de l'azote et abandonnant une mousse demi-solide, brunâtre, extrêmement volumineuse. Il ne m'a pas été possible jusqu'ici d'en retirer de composé défini.

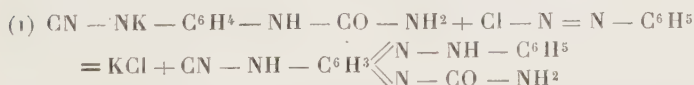
Au contraire, le dérivé méta fournit, comme on pouvait s'y attendre, une combinaison stable.

CARBONYLCYANOCHRYSOÏDINE (BENZÈNEAZOCARBONYLMÉTAMIDOPHÉNYLCYANAMIDE). — Le composé nouveau est colorant et possède les propriétés des cyanamides monoatomiques : il se dissout dans les alcalis en donnant des sels stables et, par les acides, s'hydrate en donnant l'urée correspondante.

Mais, à l'analyse, on s'aperçoit que la substance a perdu une partie de son azote, qu'on retrouve d'ailleurs sous forme d'ammoniaque dans les eaux mères de copulation. D'après sa teneur en cet élément, elle paraît répondre à la formule de la carbonylcyanochrysoïdine,

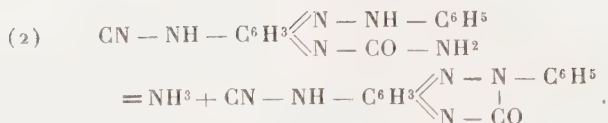


qui se formerait d'après les équations suivantes :

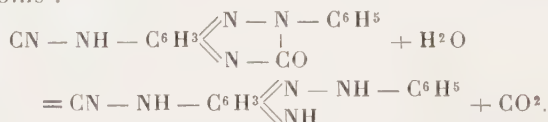


(1) Page 82.

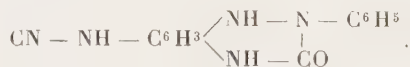
et



Ce corps, par une action prolongée des alcalis caustiques, leur cède de l'acide carbonique et se transforme presque quantitativement, sans perte d'ammoniaque, en cyanochrysoïdine, qui n'en diffère que par un carbonyle en moins :



Pourtant il n'est pas azoïque comme celle-ci et sa structure paraît plutôt se rapprocher de celle de l'imidonaphthophénylcétotriazine (¹), ou mieux de la naphthophénylcétotriazine de Goldschmidt (²) et de l' α -tolutolylecétotriazine de Busch (³), car les réducteurs ne le détruisent pas et le convertissent simplement, comme ces composés, en un dérivé dihydrogéné de même charpente interne :



Partie expérimentale : Préparation. — Le mélange des réactifs, métacyanamidophénylurée potassique et chlorure de diazobenzol, provoque la précipitation d'une masse brune pulvérulente; le liquide demeure coloré en jaune assez foncé; il développe par simple chauffage une odeur d'ammoniaque sensible, plus nette encore si, après l'avoir acidulé et concentré fortement, on le traite par un alcali.

(¹) Page 96.

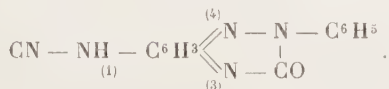
(²) GOLDSCHMIDT et ROSELL, *Ber.*, t. XXIII, p. 503.

(³) BUSCH, *Ber.*, t. XXXII, p. 2959.

Pour purifier le produit brut, il est redissous dans la potasse, ou mieux dans l'ammoniaque, et reprécipité après addition d'un demi-volume d'alcool, par l'acide acétique ou chlorhydrique dilué. On obtient ainsi une poudre cristalline brune, qui fond en se décomposant vers 258°.

Propriétés. — Recristallisée dans l'alcool bouillant, ce point de fusion ne varie pas; la substance est alors en prismes jaunes bruns, durs et brillants. Elle est soluble dans l'alcool en brun rouge, un peu dans l'éther et le benzène, très peu dans l'eau. Le rendement est d'au moins 80 pour 100 de la théorie.

D'après l'analyse, sa composition est bien



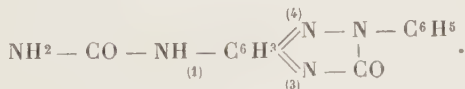
Analyse. — Matière : 0^g,1052. Volume d'azote : 25^{cm}³, 25.

Pression : 749^{mm}, 7. Température : 22°.

Azote pour 100.....	26,91
» calculé pour C ¹⁴ H ⁹ ON ³ ..	26,61

Action des acides. — Cette cyanamide est d'une hydratation un peu plus paresseuse que les autres en général. Elle n'est attaquée qu'en proportions infimes par un chauffage de 2 heures de sa solution alcoolique contenant 5 pour 100 d'acide chlorhydrique.

On obtient l'urée par une ébullition de 15 minutes avec de l'acide chlorhydrique concentré; on étend d'eau et lave le précipité à la potasse, puis à l'eau alcoolique. Ce sont de petites aiguilles jaune foncé rougeâtre, infusibles jusqu'à 300°, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool. La formule en est



Analyse. — Matière : 0^g,1953. Volume d'azote : 42^{cm}³, 25.
Pression : 749^{mm}. Température : 13°.

Azote pour 100.....	25,19
» calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ O ² N ⁵ .	24,92

Action des alcalis. — Avec la potasse, la soude, l'ammoniaque étendues et leurs carbonates, en quantités équivalentes, on obtient, même à froid, une dissolution complète et stable de la cyanamide en brun rouge.

Si l'on dissout la substance dans des alcalis plus concentrés, à 10 ou 15 pour 100, contenant un tiers d'alcool, et qu'on maintienne 2 heures à l'ébullition, on ne perçoit à aucun moment de dégagement d'ammoniaque, on ne constate pas de changement d'aspect, et, par les acides, le liquide précipite encore en jaune brun; mais le dépôt, repris à la potasse étendue sans excès, reprecipité en présence d'un peu d'alcool, cristallisé deux ou trois fois dans l'alcool bouillant, fond à 186°-187° (1). C'est de la cyanochrysoïdine, que l'acide chlorhydrique dilué bouillant convertit en son urée fusible à 210°-211°; elle représente les trois quarts du produit initial.

Analyse. — Matière : 0^g,1069. Volume d'azote : 27^{cm}³, 2.
Pression : 752^{mm}, 2. Température : 15°.

Azote pour 100.....	29,47
» calculé pour C ¹³ H ¹¹ N ⁵ ..	29,53

En évaporant l'alcool qui l'a déposée, on en obtient encore, mais de moins pure; cette seconde portion, traitée à l'acide chlorhydrique faible, le colore en jaune foncé, en se teintant elle-même de violet : il faut la cristalliser encore dans l'alcool, après un léger lavage à l'ammoniaque faible, pour relever son point de fusion à 186°.

La liqueur chlorhydrique d'épuisement, neutralisée,

(1) Il faut mettre à part les premiers cristaux déposés qui contiennent de la matière non transformée.

sépare des aiguilles jaune clair peu abondantes, au plus quelques centièmes du produit total; comme je pouvais supposer, à l'intensité de teinte de ses solutions, que c'était une matière colorante, je lui appliquai la méthode de détermination des colorants de MM. Seyewetz et Sisley (¹). Elle monte sur fibre de coton mordancé au tanin et émétique, donne une teinte jaune foncé, devient rouge cerise par l'acide chlorhydrique concentré, est démontée par l'acide acétique bouillant; la solution, alcalinisée à l'ammoniaque, abandonne la couleur à l'éther, qui se teinte en brun; ce sont les traits de la chrysoïdine, dont elle présente aussi le point de fusion de 117°. Elle provient sans doute d'une hydrolyse partielle par les alcalis du dérivé cyané qu'elle accompagne.

Action des réducteurs. — Leur action est comparable à celle qu'ils exercent sur la β -naphthophénylimidocéto-triazine : comme pour celle-ci, la solution alcoolique de la substance, rendue très chlorhydrique, a été traitée à chaud par le chlorure stanneux chlorhydrique (²). Après décoloration on a étendu d'eau, atténué l'acidité par l'ammoniaque et fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'étain entraîne en partie le produit de réduction, qu'on isole du précipité en l'épuisant à l'alcool et évaporant à sec, le plus possible à l'abri de l'air; mais la plus grosse part se trouve dans les eaux mères du sulfure, d'où on l'extrait par une dessiccation presque complète à chaud dans le vide. On fait recristalliser dans l'acétone par évaporation, ou par refroidissement dans une très petite masse d'eau bouillante.

Ce sont des aiguilles plates, incolores ou paille, jaunissant assez rapidement à l'air, fusibles à 210° en se décom-

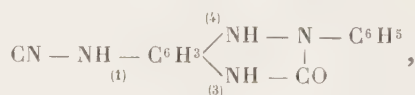
(¹) SEYEWETZ et SISLEY, *Chimie des matières colorantes*, Paris, 1906.

(²) Cette réduction réussit encore par la voie électrolytique en l'opérant comme pour l'imidocarbonylbenzénazo- β -naphtylamine.

posant; elles se dissolvent abondamment dans l'eau, beaucoup aussi dans l'alcool, l'acétone, le méthylène, très peu dans l'éther et le benzène.

Ce composé est très soluble également dans les alcalis; dans les acides, au contraire, il ne l'est pas sensiblement plus que dans l'eau pure et se comporte ainsi en cyanamide primaire; ce n'est pas une base, non plus que les hydrocétotriazines ⁽¹⁾. Ses dissolutions alcalines ou même simplement aqueuses jaunissent puis brunissent lentement au contact de l'atmosphère, et plus rapidement par l'action des oxydants, tels que les hypochlorites et l'eau oxygénée; réducteur énergique, il ramène à l'état ferreux les sels ferriques en les colorant d'abord en bleu, il détruit le permanganate et précipite, mais seulement à la longue, les liqueurs cupropotassiques; enfin, il sépare à l'état métallique l'argent de ses sels en liqueur ammoniacale aussi bien que neutre.

J'ai profité de cette propriété pour évaluer l'hydrogène réducteur qu'il contient, en pesant le métal qui se dépose par le mélange de nitrate d'argent étendu avec la solution aqueuse. Cet argent est soigneusement lavé à l'eau, puis à l'ammoniaque avant sa dessiccation. D'après ce dosage la substance contient 2 atomes d'hydrogène actif. C'est donc



c'est-à-dire la *dihydrocarbonylcyanochrysoïdine* ou dihydrobenzénazocarbonylmétamidophénylcyanamide.

Analyse. — *a.* Matière : 0^g, 249. Volume d'azote : 57^{cm}³, 42.
Pression : 745^{mm}. Température : 15°.

Azote pour 100.....	26,32
» calculé pour C ¹⁴ H ¹¹ O N ⁵ .	26,41

(¹) BUSCH, *loc. cit.*

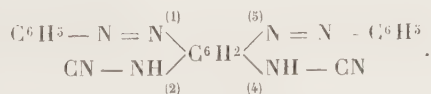
b. Pouvoir réducteur. Matière : 0^g,2432. Argent : 0^g,1944.

Hydrogène réducteur pour 1000..... 7,40
 » pour 1000 calculé pour 2H dans C¹⁴H¹¹ON⁵.. 7,54

IV. — ACTION SUR LES PHÉNYLÈNEDICYANAMIDES.

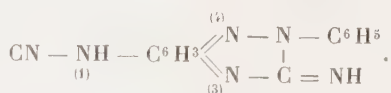
MÉTAPHÉNYLÈNEDICYANAMIDE. — Si l'on traite les solutions alcalines de métaphénylènedicyanamide, qui contiennent ce corps sous la forme bibasique, par une seule molécule diazoïque, on se rend compte, après séparation du précipité obtenu, qu'il reste encore de la cyanamide en solution. Au contraire, on n'en trouve plus la moindre quantité si l'on emploie une proportion double du sel de diazonium, mais alors celui-ci demeure toujours en excès. C'est déjà là une indication pour la constitution des produits qui en résultent; en même temps, on reconnaît que dans les eaux mères il existe de l'ammoniaque, mais en quantité ne semblant pas en rapport défini avec les masses des réactifs.

Le précipité est complexe; lorsqu'on le traite par la potasse pour en extraire les cyanamides, une partie importante y reste insoluble, même si l'on prend la précaution d'ajouter de l'alcool à la lessive et de ne pas l'employer trop étendue. La liqueur alcaline, neutralisée par un acide dilué, donne la bibenzénazophénylènedicyanamide

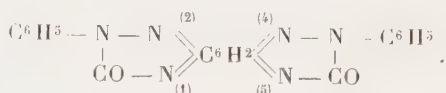


Le résidu imprégné de dix fois son poids d'alcool est additionné de presque autant d'acide chlorhydrique concentré; il s'y dissout à peu près en totalité; mais, en étendant d'eau, une partie reprécipite; on la sépare avec le résidu insoluble. La solution acide abandonne par neutralisation une base qui n'est autre, comme on le verra, que

l'imide de la carbonylcyanochrysoïdine



Enfin, dans la portion déposée par dilution, à côté du corps précédent, est en faibles proportions un dérivé plus voisin de la diasazodicyanamide : la bibenzénazobi-carbonylmétaphénylènediamine



Ces deux derniers préexistent dans le mélange et ne sont pas dus à l'action sur d'autres combinaisons des réactifs employés à leur extraction, car on peut les séparer par des épuisements répétés aux solvants neutres, à l'éther acétique ou à l'acétone par exemple.

BIBENZÉNAZOMÉTAPHÉNYLÈNEDICYANAMIDE. — Ce composé, purifié à la manière des autres dicyanamides, par des dissolutions alcalines suivies de passages sur noir et séparation par les acides, est précipité pour la dernière fois en liqueur ammoniacale coupée d'un tiers d'alcool, au moyen d'acide chlorhydrique très étendu.

Il se présente alors en petites aiguilles jaunes fondant mal vers 250°-252°. Il cristallise en prismes bruns assez foncés par évaporation de l'alcool ou mieux d'un mélange alcool-acétone; il est soluble assez facilement dans ces solvants, moins dans les éthers acétique, éthylique ou le benzène.

Analyse. — Matière : 0^g,1904. Volume d'azote : 49^{cm}³, 8.

Pression : 759^{mm}. Température : 13°.

Azote pour 100.	30,87
» calculé pour C ²⁰ H ¹⁴ N ⁸	30,60

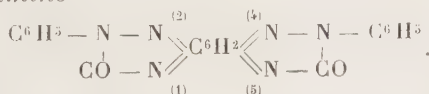
Insoluble dans les acides dilués, il se dissout dans les

solutions alcalines étendues, même dans l'ammoniaque, en brun orangé, mais il exige pour cela deux équivalents de base : 93^{cm} de potasse à 1 pour 100 pour 3^g; cela démontre sa diatomicité.

Lorsqu'on le soumet à l'acide chlorhydrique chaud, où il se dissout en rouge violet, il perd de l'ammoniaque qu'on retrouve dans la liqueur acide; et par dilution il se dépose un nouveau corps, de couleur brune, neutre, car il est insoluble à la fois dans les alcalis et dans les acides.

Pour l'avoir pur, il faut le laver à plusieurs reprises à l'eau chlorhydrique un peu alcoolisée, continuer par un lavage à la potasse, et enfin épuiser à l'alcool ⁽¹⁾; il reste insoluble sous forme de poudre jaune brun qu'on cristallise dans l'acide acétique bouillant.

Ce sont des prismes durs, jaunes, assez brillants, fondant seulement à température élevée, très sensiblement plus haut que 310°, assez peu solubles dans l'alcool, comme d'ordinaire les cétotriazines, peu dans l'éther acétique et presque pas dans le benzène ou l'éther. A l'analyse, c'est bien la *bibenzénazobicarbonyleméta*phénylènediamine



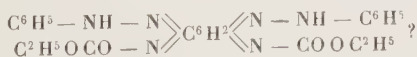
Analyse. — Matière : 0^g, 1216. Volume d'azote : 24^{cm}³, 2.

Pression : 752^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100 22,63

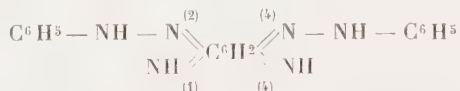
» calculé pour C²⁰H¹²O²N⁶.. 22,82

(1) Dans cet alcool se trouve une substance neutre cristallisant du benzène, en longues aiguilles jaunes, sublimables, fondant à 235°, contenant 17,5 pour 100 d'azote et qui, par des évaporations répétées en présence d'eau, finit par donner le dérivé dicarboxylé. Peut-être serait-ce le diuréthane



La quantité isolée a été trop faible pour en achever l'étude.

Sa nature cétotriazinique est confirmée par l'action de la potasse alcoolique à 20 pour 100. Après 2 heures d'ébullition en sa présence, le corps qui s'y est dissous lentement se dépose au refroidissement en aiguilles jaunes, fondant à 250°, et qui s'identifient par toutes leurs propriétés et par l'analyse avec la bibenzènazométaphénylènediamine de Griess ⁽¹⁾ :



Analyse. — Matière : 0^g,0988. Volume d'azote : 22^{cm³},15.
Pression : 758^{mm}. Température : 16°.

Azote pour 100	26,06
» calculé pour C ¹⁸ H ¹⁶ N ⁶ ...	26,58

Celle-ci, du reste, traitée à froid par l'oxychlorure de carbone, redonne ce dérivé bicarbonylé en quantités presque théoriques.

Enfin, cette bibenzènazobicarbonylephénylènediamine est aussi la substance qu'on a obtenue comme dernier résidu en traitant par les divers dissolvants le produit de réaction du diazobenzol et de la phénylènedicyanamide. La partie insoluble dans les acides étendus, longuement lavée à l'alcool froid, est constituée par une poudre brune infusible avant 310°, peu soluble dans les solvants neutres, davantage dans l'acide acétique concentré chaud, détruite par les alcalis bouillants, et que l'analyse identifie.

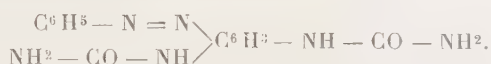
Analyse. — Matière : 0^g,1516. Volume d'azote : 30^{cm³},6.
Pression : 746^{mm}. Température : 17°.

Azote pour 100	22,96
» calculé pour C ²⁰ H ¹² O ⁴ N ⁶ ...	22,83

L'alcool de lavage contient à la fois de l'imidocarbonylecyanochrysoïdine décrite plus bas, et un composé plus

(¹) GRIESS, *Ber.*, t. XVI, p. 2028.

soluble dans l'alcool, mais moins dans l'acétone, insoluble aux acides et aux alcalis, assez peu abondants. Ce sont des paillettes brunes fondant vers 238°-240° en se décomposant. L'ébullition avec les alcalis faibles leur fait perdre de l'ammoniaque et les transforme en chrysoïdylurée accompagnée de chrysoïdine. Cette substance serait la *benzénazométaphénylène diurée*

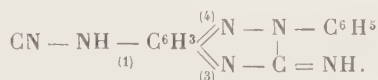


Analyse. — Matière : 0^g, 1258. Volume d'azote : 30^{cm}³, 25.

Pression : 751^{mm}, 3. Température : 17°.

Azote pour 100.....	27,53
» calculé pour CHO ² N.....	28,18

IMIDOCARBONYLCYANOXCHRYSOÏDINE (BENZÉNAZOIMIDOCARBONYLAMIDOPHÉNYLCYANAMIDE). — Le produit séparé des précédents par les acides est cristallisé soit dans l'éther acétique bouillant, soit mieux dans le mélange d'acétone et de cet éther. Il est en aiguilles courtes presque noires, rouges par transparence, assez solubles dans l'alcool, très peu dans l'eau, peu dans l'éther et le benzène. Elles retiennent énergiquement l'humidité, même à 100°, et une fois séchées en absorbent à l'air. Elles fondent à 290° par chauffage progressif, mais à 200° déjà, par chauffage brusque; si l'on poursuit en ce cas l'élévation de la température, elles se solidifient après un moment et fondent de nouveau à 290°. L'analyse, après dessiccation à 125°, correspond à la formule



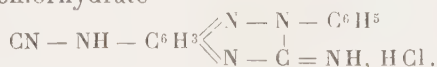
Analyse. — Matière : 0^g, 1434. Volume d'azote : 41^{cm}³.

Pression : 752^{mm}. Température : 19°.

Azote pour 100.....	32,51
» calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ N ⁶	32,06

Par l'acide acétique concentré, les cristaux deviennent d'un beau rouge vif en donnant sans doute un acétate, mais qui perd de l'acide lorsqu'on tente de le purifier, et qui n'a pas été étudié pour cette raison.

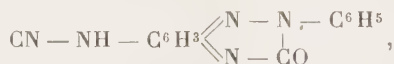
Le chlorhydrate est plus stable; on l'obtient en évaporant lentement la solution alcoolique, à laquelle on a ajouté de l'acide chlorhydrique. Ce sont des prismes jaunes orangés, fusibles vers 230°. Ils ont la constitution d'un monochlorhydrate



Analyse. — Matière : 05,2216. Chlorure d'argent : 05,1050.

Chlore pour 100.....	11,70
» calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{11}\text{N}^6\text{Cl}$.	11,93

Bien que la molécule contienne une fonction cyanamique, elle est peu acide et ne se dissout ni dans l'ammoniaque saturée, ni dans les alcalis fixes étendus; mais, s'ils sont concentrés et surtout si l'on chauffe, elle fournit avec eux des solutions orangées, et, après quelques minutes, durant lesquelles on perçoit un dégagement d'ammoniaque, les acides précipitent de la carbonylcyanochrysoïdine



corps de caractère nettement acide, comme on sait. Le départ de l'azote imide, qui conférerait à la molécule sa basicité, laisse apparaître plus fortement ses propriétés acides. Cette carbonylcyanochrysoïdine se sépare de l'imide non attaquée par redissolution dans l'ammoniaque, où seule elle est soluble, et dont les acides la reprécipitent; elle se reconnaît à son point de fusion de 258° et à sa conversion, si l'on prolonge le chauffage avec les alcalis, en cyanochrysoïdine, fusible à 186° (1), identifiée à son tour par sa transformation en urée, fondant à 210°.

(1) Page 115.

Les relations de ces différents composés entre eux et les analogies qu'ils présentent avec les cétotriazines et imidocétotriazines connues sont assez claires pour que, sans autre démonstration, on puisse tenir pour suffisamment fixées les constitutions qui leur ont été attribuées.

Je me propose de revenir ailleurs sur l'étude de ce groupe de triazines, dont il serait facile d'obtenir de nombreux exemplaires nouveaux à partir des précédents et qui, peut-être, pourrait présenter un intérêt au point de vue des applications pratiques.

PARAPHÉNYLÈNEDICYANAMIDE. — La paraphénylènedicyanamide trop impure, et dont l'existence à l'état de sel bibasique en solution dans l'eau est incertaine, n'a pas été soumise à la copulation; le résultat se rapprocherait sans doute de celui que donne en pareil cas la paracyanamidourée : ainsi que les autres cyanamides parasubstituées, celle-ci livre en fin de compte un mélange complexe qui n'a pu être résolu en ses constituants. Aussi m'en suis-je tenu ici à l'examen du seul dérivé méta.

CONCLUSIONS.

En résumé :

1° J'ai modifié, de manière à les rendre plus commodes et à en tirer des produits plus purs, les deux méthodes de préparation des cyanamides de Cloez et Cannizzaro et d'Hoffmann.

2° A leur aide, ainsi transformées, j'ai préparé les cyanamides aromatiques monoatomiques déjà connues et des cyanamides nouvelles; pour quelques-unes de celles-ci, j'ai dû apporter des changements appréciables au procédé général d'obtention; c'est le cas des bromo-, iodo- et nitro-phénylcyanamides.

3° J'ai reconnu que, parfois, la formation de cyanamide s'accompagne de phénomènes accessoires : hydratations, condensations internes, etc., qui changent la nature du produit final; ainsi :

a. En cherchant à obtenir la paraphénylènedicyanamide, j'ai isolé la paracyanamidophénylurée ;

b. En cherchant l'orthophénylènedicyanamide, c'est la phénylèneguanidine ou amidobenzimidazol, et l'imidodicarbonylamidobenzimidazol que j'ai obtenus ;

c. En cherchant la métacyanamidobenzamide ou le métacyanamidobenzoate d'éthyle, c'est à l'acide métacyanamidobenzoïque déjà connu que je suis parvenu.

4° J'ai établi la formule et la constitution des corps nouveaux ainsi séparés.

5° A partir des cyanamides, j'ai formé :

a. Les urées correspondantes lorsqu'elles étaient inconnues ;

b. Des benzoylcyanamides.

6° J'ai étudié l'action de l'hydroxylamine sur ces cyanamides : elle est purement hydratante ; elle conduit à l'urée correspondante et à une petite quantité de l'amine d'où dérive la cyanamide. Cette propriété peut être utilisée pour déterminer la nature des cyanamides inconnues.

7° J'ai établi que l'action de l'eau oxygénée sur les nitriles s'étend aux cyanamides qui sont encore ramenées à l'état d'urées.

8° C'est encore l'urée qui résulte de l'action du chlorhydrate d'hydrazine sur ces cyanamides.

9° J'ai montré que les diazoïques se copulent avec les cyanamides aromatiques en donnant d'abord une diazo-cyanamide qui :

a. Lorsque le noyau aromatique a sa position para libre, se transpose en une paraazocyanamide ;

b. Lorsque cette position est déjà occupée, se détruit en donnant des produits qui n'ont pu qu'en partie être

déterminés; mais le mécanisme de la décomposition peut s'expliquer cependant d'après les composés définis retirés de la masse réactionnelle.

10° J'ai noté que la présence de groupements fortement électro-négatifs fixés sur le noyau aromatique empêche cette copulation.

11° Si la cyanamide appartient à la série naphthalénique et que le groupement fonctionnel s'y trouve en β , il y a copulation, bien que la position 4 ne soit pas libre; elle se fait en 1 ou α , mais est suivie d'une transposition interne conduisant à la benzénazoimidocarbonyl- β -naphthylamine ou imido- β -naphthophénylcétotriazine.

12° Des condensations semblables ou analogues s'observent dans la série benzénique, lorsque, en méta, la cyanamide porte un groupement uréique ou cyanamique; elles donnent des corps divers à noyau cétotriazinique.

13° J'ai préparé à l'aide de cette copulation une série d'azocyanamides; ce sont des matières colorantes dont les teintes rappellent celles des azoamidés correspondants.

14° Je les ai transformées :

a. En azourées;

b. En azobenzoylcyanamides.

CORPS NOUVEAUX.

Cyanamides simples :

1. Pseudocumidylcyanamide.
- 2, 3, 4. Ortho-, méta-, parabromophénylcyanamides.
5. Paraïodophénylcyanamide.
- 6, 7, 8. Ortho-, méta-, paraitrophénylcyanamides.

Cyanamides complexes :

9. Métaéthoxyphénylcyanamide.
- 10, 11. Méta-, paracyanamidophénylurées.
12. Métacyanamidocétanilide.

Dicyanamides :

- 13. Métaphénylènedicyanamide.
- 14. Paraphénylènedicyanamide.

Urées :

- 15. Pseudocumidylurée.
- 16. Métaéthoxyphénylurée.
- 17. Orthobromophénylurée.
- 18. Paraïodophénylurée.
- 19. Paranitrophénylurée.

Cyanamides benzoylées :

- 20. Pseudocumidylbenzoylcyanamide.
- 21, 22, 23. Ortho-, méta-, paranitrophénylbenzoylcyanamides.

Dérivés divers :

- 24. Orthophénylèneguanidine ou amidobenzimidazol.
- 24 bis. Chlorhydrate et sulfate.
- 25. Benzoylorthophénylèneguanidine.
- 26. Imidodicarbonylorthophénylèneguanidine.
- 26 bis. Sel de potassium.

Azocyanamides :

- 27. Benzènazoparaphénylcyanamide.
- 28, 29. Benzènazo-ortho- et métatolylcyanamides.
- 30. Benzènazo- α -naphtylcyanamide.
- 31, 32. Benzènazoortho- et métaéthoxyphénylcyanamides.
- 33. Benzènazoacétamidophénylcyanamide.
- 34. Bibenzènazométaphénylènedicyanamide.
- 35. Cyanochrysoïdine.

Azourées :

- 36. Benzènazophénylurée.
- 37, 38. Benzènazoortho- et métatolylurées.
- 39. Benzènazo- α -naphtylurée.
- 40. Benzènazoorthoéthoxyphénylurée.
- 41. Chrysoïdylurée.

Cyanamides benzoylées :

- 42. Benzènazophénylbenzoylcyanamide.

43, 44. Benzènazoortho- et métatolylbenzoylcyanamides.

45. Cyanobenzoylchrysoïdine.

Dérivés divers :

46. Benzènazoimidocarbonyl- β -naphtylamine ou imido- β -naphtophénylcétotriazine.

46 bis. Ses sels (chlorhydrate, bichromate).

47. Dihydroimido- β -naphtophénylcétotriazine (chlorhydrate).

48. Carbonylcyanochrysoïdine.

49. Dihydrocarbonylcyanochrysoïdine.

50. Carbonylchrysoïdylurée.

51. Bibenzènazobicarboxylmétaphénylènediamine.

52. Benzènazoimidocarbonylamidophénylcyanamide.

52 bis. Son chlorhydrate.

53. Benzèneazométaphénylènediurée.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 mars 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 mars 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
INTRODUCTION.....	1
PREMIÈRE PARTIE. Préparation des cyanamides aromati-	
ques.....	5
Preliminaires.....	5
Définition et propriétés des cyanamides.....	5
Méthodes de préparation des cyanamides aromatiques.....	7
Méthode de Cloez et Cannizzaro.....	8
Méthode d'Hofmann.....	9
Procédé de Voltmer.....	10
Procédé de Heller et Bauer.....	11
Choix des méthodes.....	13
Modifications apportées.....	14
CHAPITRE I. — <i>Cyanamides simples</i>	15
Métatolylcyanamides.....	16
Pseudocumidylcyanamide.....	20
CHAPITRE II. — <i>Cyanamides éthoxylées</i>	24
Métaéthoxyphénylcyanamide.....	24
CHAPITRE III. — <i>Cyanamides bromées</i>	26
Orthobromophénylcyanamide.....	27
Métabromophénylcyanamide.....	29
Parabromophénylcyanamide.....	30
Paraiodophénylcyanamide.....	30
CHAPITRE IV. — <i>Cyanamides nitrées</i>	31
Orthonitrophénylcyanamide.....	31
Métanitrophénylcyanamide.....	35
Paranitrophénylcyanamide.....	36
CHAPITRE V. — <i>Dicyanamides diatomiques</i>	38
Métaphénylènedicyanamide diatomique.....	39
Paraphénylènedicyanamide.....	41
Paramidophénylcyanamide.....	43
Cyanuration de l'orthophénylènediamine.....	46
Orthophénylèneguanidine.....	47
Imidodicarbonylorthophénylèneguanidine.....	53
CHAPITRE VI. — <i>Cyanamides complexes</i>	64
I. — Cyanamidophénylurées.....	64

	Pages.
Paracyanamidophénylurée.....	64
Métacyanamidophénylurée.....	67
II. — Cyanamidoacétanilides.....	68
Métacyanamidoacétanilide.....	68
 DEUXIÈME PARTIE. — Propriétés nouvelles des cyanamides	
aromatiques monoatomiques.....	71
Action de l'hydroxylamine.....	71
Action de l'hydrazine.....	73
Action de l'eau oxygénée.....	74
 TROISIÈME PARTIE. — Action des composés diazoïques sur	
les cyanamides aromatiques.....	76
Essais préliminaires.....	76
Mécanisme de la réaction.....	78
Préparation des paracyanamidoazoïques.....	81
Constitution.....	83
 CHAPITRE I. — Action du diazobenzol sur les cyanamides	
aromatiques simples.....	85
Benzénazophénylcyanamide.....	86
Benzénazoorthotolylecyanamide.....	91
Benzénazométatolylecyanamide.....	93
Benzénazo- α -naphtylcyanamide.....	94
Benzénazoimidocarbonyl- β -naphtylamine.....	96
 CHAPITRE II. — Action du diazobenzol sur les cyanamides	
complexes.....	109
Action des diazoïques sur les cyanamides éthoxylées.....	111
Benzénazoorthoéthoxyphénylcyanamide.....	112
Benzénazométaéthoxyphénylcyanamide.....	113
II. — Action sur l'acétamidophénylcyanamide. Acétylcyanochrysoïdine.....	113
Cyanochrysoïdine.....	115
III. — Action sur les cyanamidophénylurées.....	119
Carbonylcyanochrysoïdine.....	119
IV. — Action sur les phénylènedicyanamides. Métaphénylènedicyanamide.....	125
Bibenzénazométaphénylènedicyanamide.....	126
Imidocarbonylcyanochrysoïdine.....	128
Paraphénylènedicyanamide.....	130
CONCLUSIONS.....	131
CORPS NOUVEAUX.....	133

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Conductibilité électrique de quelques corps préparés
dans la première thèse.

Vu et approuvé :

Paris, le 11 mars 1908.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 11 mars 1908.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

41514

Quai des Grands-Augustins, 55.
